УЧЕБНИКЪ

НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ

УЧЕБНИКЪ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ

ПО НОВѢЙШИМЪ ВОЗЗРѢНІЯМЪ.

В. РИХТЕРА.

ПРОФЕССОРА БРЕСЛАВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Съ политипажами и спектральною таблицею.

ЧЕТВЕРТОЕ ИЗДАНІЕ ИЗМѢНЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія Товарищества «Общественная Польза».
БОЛЬШАЯ ПОДЪЯЧЕСКАЯ № 39.
1880.

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 8 апрѣля 1880 года.

ПРЕДИСЛОВІЕ КЪ ПЕРВОМУ ИЗДАНІЮ.

Въ то время какъ въ нашей химической литературѣ имѣется нѣсколько оригинальныхъ и переводныхъ сочиненій по органической химіи, отсутствіе учебника по минеральной химіи крайне ощутительно. Неудовлетворительность и частью непримѣняемость къ нашимъ условіямъ большинства иностранныхъ сочиненій по этой отрасли науки доказывается уже тѣмъ, что ни одно изъ многочисленныхъ, появившихся въ послѣднее время, нѣмецкихъ и французскихъ изданій не было переведено на русскій языкъ. Во всѣхъ ихъ преобладаетъ чисто описательный характеръ и развита почти только одна фактическая сторона явленій. Общіе выводы, обобщенія и теоріи изложены обыкновенно чисто догматическимъ образомъ, и то не вполнѣ удовлетворительно, въ болѣе или менѣе пространныхъ введеніяхъ, которыя непонятны для начинающаго, а по догматической формѣ легко возбуждаютъ въ немъ ложное представленіе о законченности науки, препятствуя тѣмъ самымъ критическому самостоятельному отношенію къ наукѣ. Одинъ только учебникъ англичанина Роско, извѣстный у насъ въ русскомъ переводѣ, составленъ вполнѣ педагогично, но по элементарности своей недостаточно научно выполняетъ программу.

Между тѣмъ химическая наука далеко ушла отъ первоначальнаго ея узко-практическаго направленія; изъ науки описательной она превратилась въ науку умозрительную, основанную на наиболѣе отвлеченныхъ понятіяхъ. Притомъ отвлеченіе и эмпиризмъ такъ тѣсно связаны въ ней какъ ни въ одной наукѣ. На этой тѣсной связи основано признанное теперь общеобразовательное значеніе изученія химіи.

Исходя отъ простыхъ фактовъ, воспроизведеніе которыхъ въ наглядныхъ опытахъ развиваетъ наблюдательность, въ химіи выводятся правила и законы. для объясненія которыхъ дѣлаются отвлеченныя гипотезы и строются теоріи; изъ нихъ путемъ дедукціи снова выводятся факты, которые требуютъ провѣрки въ новыхъ осязательныхъ опытахъ, подтверждающихъ или измѣняющихъ отвлеченія. Такимъ образомъ постепенно расширяется об-

ласть и слагается зданіе науки, болѣе или менѣе полное, но никогда незаконченное.

Доставить начинающему возможность вникнуть въ этотъ поучительный процессъ сложенія химической науки, по естественно—научному, индуктивному методу, возбудить этимъ его интересъ и развить въ немъ самодѣятельность при изученіи химіи—такова была программа предлагаемаго учебника.

При обиліи фактическаго матеріала, столь затруднительнаго для изучающаго химію, необходимо по возможности связать отдѣльные факты, указать на взаимныя ихъ отношенія, и подвести ихъ подъ общіе взгляды и обобщенія, доставляя такимъ образомъ изучающему возможность свободнаго кругозора. Предполагаю, что это достигается тою классификаціею и группировкою матеріала, которая принята мною въ этомъ учебникѣ. При тѣсной связи физическихъ явленій съ химическими, я счелъ также полезнымъ нѣсколько обстоятельнѣе указать на тѣ новыя обобщенія физики, которыя касаются также и химіи.

Касаясь только вкратцѣ болѣе важныхъ и новыхъ примѣненій химіи къ практикѣ, я старался по возможности ясно и наглядно изложить лежащія въ основаніи научной химіи отвлеченныя понятія объ атомахъ, молекулахъ и молекулярныхъ объемахъ, объ атомности, химическомъ строеніи и періодичности элементовъ. Притомъ эти отвлеченія, выведенныя индуктивнымъ путемъ, выставлены не какъ нѣчто законченное, но какъ заключенія неизбѣжно вытекающія изъ современнаго развитія науки и требующія дальнѣйшей разработки и новыхъ обобщеній.

Особенно широкое примѣненіе и развитіе отведено было въ этомъ учебникѣ понятію о *періодичности элементовъ*, которое установлено было Д. Менделѣевымъ и развито имъ въ его капитальномъ сочиненіи «Основы химіи». Понятіе это, по моему мнѣнію, значительно развиваетъ и обобщаетъ многія фактическія и теоретическія представленія и несомнѣнно сильно повліяетъ на дальнѣйшее развитіе химіи; этимъ, какъ мнѣ кажется, оправдывается введеніе его и въ элементарный учебникъ.

Новая-Александрія, 1 іюня 1874 г.

В. Рихтеръ.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

ВВЕДЕНІЕ.

СПЕЦІАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Кислородныя соединенія металлоидовъ.

Металлы.

ВВЕДЕНІЕ.

Разсматривая окружающую насъ природу, мы замѣчаемъ безчисленное множество разнообразныхъ *предметовъ* или *тѣлъ*. Изученіе внѣшняго и внутренняго вида этихъ тѣлъ, и классификація ихъ по сходственнымъ и отличительнымъ признакамъ, — составляетъ предметъ *описательныхъ естественныхъ наукъ*: минералогіи и геогнозіи, систематической ботаники и зоологіи, анатоміи и другихъ. При болѣе внимательномъ наблюденіи встрѣчаемыхъ въ природѣ предметовъ, мы замѣчаемъ однако, что они со временемъ претерпѣваютъ разнообразныя, болѣе или менѣе коренныя измѣненія и превращенія; минералы образуются, кристаллизуются и снова распадаются,—растенія и животныя зарождаются, ростутъ и подвергаются гніенію и разложенію. Эти измѣненія веществъ, совершающіяся во времени, называются *явленіями*. Изученіе явленій, установленіе законностей, по которымъ они происходятъ, разъясненіе причинъ, обусловливающихъ ихъ, составляетъ предметъ *умозрительныхъ естественныхъ наукъ*: *физики* и *химіи*, смотря по природѣ этихъ явленій.

Хотя въ природѣ нѣтъ рѣзкихъ границъ, а вездѣ замѣчаются постепенные переходы и промежуточные члены, мы однако довольно ясно можемъ различать двоякаго рода явленія. Нѣкоторыя явленія суть только внѣшнія, совершающіяся безъ внутренняго кореннаго измѣненія природы вещества. Такъ напр. вода, нагрѣваясь, превращается въ паръ, который по охлажденіи снова сгущается въ воду и замерзаетъ въ ледъ. Въ этихъ трехъ состояніяхъ — въ твердомъ, жидкомъ и газообразномъ,—

составъ или *вещество* воды или льда не измѣняется, вещественныя частицы не претерпѣли существеннаго измѣненія, только разстояніе и способъ движенія ихъ (сцѣпленіе) измѣнились. Если мы станемъ натирать стеклянную палочку кускомъ сукна, то она пріобрѣтетъ способность притягивать легкія тѣла, к. т. кусочки бумаги. Повѣсивъ стержень изъ мягкаго желѣза въ вертикальномъ направленіи, мы замѣтимъ, что онъ современемъ сдѣлается магнитнымъ, притягиваетъ кусочки желѣза; дѣйствіемъ земнаго магнетизма онъ намагничивается. Въ этихъ случаяхъ наэлектризованное стекло, намагниченное желѣзо пріобрѣли нѣкоторыя новыя свойства; но въ остальныхъ свойствахъ, во внѣшнемъ видѣ и составѣ ихъ, не произошло никакого осязательнаго измѣненія—стекло осталось стекломъ, желѣзо—желѣзомъ. Вновь пріобрѣтенныя свойства даже со временемъ исчезаютъ, стекло теряетъ электричество, желѣзо—размагничивается. Всѣ эти явленія, которыя не сопровождаются измѣненіемъ природы вещества, называются *физическими явленіями.*

Разсмотримъ теперь явленія другаго рода. Извѣстно, что желѣзо, пролежавъ во влажномъ воздухѣ, ржавѣетъ. т. е. превращается въ красно-бурое тѣло, нисколько не похожее на желѣзо. Если смѣшать мелкія мѣдныя опилки съ сѣрнымъ цвѣтомъ (порошкообразной сѣрой), то получимъ зеленоватое, повидимому однообразное тѣло, такъ какъ простымъ глазомъ въ немъ нельзя различить ни красныхъ крупинокъ мѣди, ни желтыхъ сѣры. Если однако разсмотримъ его въ микроскопъ, мы ясно различимъ составныя части, которыя легко раздѣлить отмучиваніемъ. Это есть *механическая смѣсь.* Если же мы нагрѣемъ эту смѣсь, тогда масса накаливается, и по охлажденіи получается черное спекшееся тѣло, нисколько не похожее ни на мѣдь, ни на сѣру, и въ которомъ микроскопомъ нельзя различить составныхъ частей. Взаимнодѣйствіемъ сѣры и мѣди, взятыхъ въ опредѣленныхъ пропорціяхъ, произошло новое тѣло съ совершенно другими свойствами, называемое сѣрнистою мѣдью. Подобнымъ образомъ содержится смѣсь сѣры и желѣза или другихъ металловъ — получаемыя тѣла называются сѣрнистыми металлами.

Такое взаимнодѣйствіе разнородныхъ тѣлъ происходитъ не только при нагрѣваніи, но во многихъ случаяхъ и при обыкновенной температурѣ. Растирая въ ступкѣ продолжительное время ртуть съ сѣрнымъ цвѣтомъ, получаемъ однородное черное тѣло — сѣрнистую ртуть. Весьма энергично происходитъ взаимнодѣйствіе газообразнаго хлора съ различными металлами. Если мелко истолченную сурьму всыпать въ стклянку наполненную хлоромъ, то происходитъ свѣтовое явленіе; каждая крупинка сурьмы въ атмосферѣ хлора сгараетъ яркимъ бѣлымъ пламенемъ. Продуктомъ взаимнодѣйствія твердой металлической сурьмы и газообразнаго желтаго хлора является безцвѣтная маслянистая жидкость, дымящаяся на воздухѣ—хлорная сурьма.

Всѣ эти явленія, при которыхъ наблюдается полное измѣненіе коренныхъ свойствъ дѣйствующихъ тѣлъ, называются *химическими. Химія* поэтому есть та часть естественныхъ наукъ, которая *изучаетъ* такія *явленія, при которыхъ происходитъ существенное измѣненіе дѣйствующихъ тѣлъ.*

Химическія явленія происходятъ только при непосредственномъ прикосновеніи разнородныхъ тѣлъ, тогда какъ при физическихъ явленіяхъ принимаютъ возможность взаимнодѣйствія однородныхъ или разнородныхъ тѣлъ на разстояніи (притяженіе, магнитизмъ); при чемъ различаютъ еще *частичныя явленія*, которыя хотя и обнаруживаются при прикосновеніи однородныхъ или разнородныхъ тѣлъ, но не сопровождаются существенными измѣненіями ихъ свойствъ. Къ частичнымъ явленіямъ причисляютъ сцѣпленіе, прилипаніе, капилярность, диффузію, растворимость и другія явленія. Химическія явленія суть частичныя, и провести между ними границу весьма трудно, если не невозможно.

Въ предъидущихъ опытахъ мы видѣли явленія *химическаго соединенія*: изъ двухъ разнородныхъ тѣлъ образовались новыя однородныя тѣла. Существуютъ однако и обратныя явленія—*разложеніе* сложныхъ тѣлъ на болѣе простыя. Если въ стеклянной, запаянной съ одного конца трубочкѣ накалить красную окись ртути, то она черезъ нѣкоторое время исчезаетъ; выдѣляется газъ, способный воспламенять тлѣющую лучину и называемый кислородомъ, а въ верхней части трубочки на стѣнкахъ отлагаются капельки металлической ртути. Изъ твердой

красной окиси ртути получаются, слѣдовательно, два тѣла: газообразный кислородъ и жидкая ртуть. Мы поэтому должны заключить, что взятое тѣло заключаетъ въ себѣ, или состоитъ изъ двухъ составныхъ частей: изъ кислорода и ртути. Этотъ выводъ, получаемый путемъ разложенія, *анализомъ*, легко подтвердить обратнымъ путемъ соединенія или *синтезомъ*. Стоитъ только нагрѣвать металлическую ртуть въ атмосферѣ кислорода, при температурѣ, лежащей нѣсколько ниже температуры разложенія красной окиси ртути, то кислородъ исчезнетъ, поглощаясь ртутью, которая превращается въ красную окись ртути. Подобное прямое разложеніе сложнаго тѣла на его составныя части, при простомъ нагрѣваніи, происходитъ однако довольно рѣдко. Обыкновенно для разложенія сложнаго тѣла прибѣгаютъ къ содѣйствію другаго тѣла, которое, соединяясь съ одною составною частью, выдѣляетъ другую въ свободномъ состояніи. Такъ, для разложенія получаемой при одномъ изъ предъидущихъ опытовъ сѣрнистой ртути, ее накаливаютъ съ желѣзными опилками; желѣзо, соединяясь съ сѣрою, образуетъ сѣрнистое желѣзо, а ртуть отдѣляется въ свободномъ состояніи.

Разлагая подобными способами всѣ извѣстныя намъ тѣла, мы наконецъ доходимъ до такихъ тѣлъ, которыя никакимъ образомъ не удалось разложить на составныя части. Такія тѣла называются *простыми тѣлами* или *химическими элементами*. Вмѣстѣ съ тѣмъ эти тѣла *не способны превращаться одно въ другое*, а составляютъ, такъ сказать, предѣлъ химическаго превращенія. Такихъ неразложимыхъ простыхъ или элементарныхъ тѣлъ извѣстно пока съ достаточной опредѣленностью 64; нѣкоторыя изъ нихъ открыты только въ послѣднее время. Къ нимъ принадлежатъ всѣ *металлы*, к. т. желѣзо, мѣдь, ртуть, серебро и др. Другіе элементы не имѣютъ металлическаго вида и характера; они названы *металлоидами*, т. е. тѣлами, сходными съ металлами (въ отношеніи ихъ неразлагаемости) — правильнѣе было бы назвать ихъ «не металлами». Къ нимъ принадлежатъ: сѣра, уголь, фосфоръ, хлоръ, кислородъ и другіе. Рѣзкой границы между металлами и металлоидами не существуетъ.

Чрезъ соединеніе этихъ элементовъ между собою въ большемъ или меньшемъ количествѣ происходятъ всѣ извѣстныя намъ сложныя тѣла. Такъ, вода есть соединеніе двухъ газообразныхъ элементовъ, водорода и кислорода; а поваренная соль состоитъ изъ металла натрія и газообразнаго хлора. Эти элементы образуютъ не только доступную намъ земную кору, но входятъ также въ составъ другихъ небесныхъ свѣтилъ, — на сколько это выводится изъ изслѣдованія спектра испускаемыхъ ими свѣтовыхъ лучей (см. спектральный анализъ).

Законъ сохраненія вещества

Опредѣляя вѣсовыя количества при химическомъ взаимнодѣйствіи тѣлъ, легко убѣдиться, что при всѣхъ превращеніяхъ,—при разложеніи сложнаго тѣла на элементы, и при соединеніи элементовъ въ сложныя тѣла,—никогда не замѣчается, на сколько это допускаетъ точность наблюденія, ни малѣйшей потери вещества. *Вѣсъ происходящихъ тѣлъ всегда равняется суммѣ вѣсовъ дѣйствующихъ тѣлъ.* Такому научному выводу повидимому противурѣчатъ обыденныя явленія. Мы видимъ, что растенія зарождаются и выростаютъ, увеличиваясь въ объемѣ и вѣсѣ. Но такое саморазмноженіе вещества есть только кажущееся. Внимательнымъ наблюденіемъ легко убѣдиться, что возрастаніе происходитъ только вслѣдствіе воспринятія зародышами различныхъ веществъ изъ почвы и воздуха. Обратнымъ явленіемъ представляется горѣніе, при чемъ вещества повидимому уничтожаются. Но и тутъ точныя наблюденія показываютъ, что явленіе горѣнія представляетъ только превращеніе видимыхъ твердыхъ тѣлъ въ невидимыя газообразныя. Уголь и водородъ, обыкновенныя составныя части горючихъ веществъ, соединяясь при горѣніи съ кислородомъ воздуха, превращаются въ угольный газъ и водяной паръ, которые распространяются въ воздухѣ. Если мы соберемъ эти газообразные продукты горѣнія, то найдемъ, что вѣсъ ихъ не только не меньше вѣса сожженнаго вещества, но напротивъ, превышаетъ его вслѣдствіе присоединенія къ нему кислорода воздуха.

По этому при химическихъ превращеніяхъ никогда не замѣчается потери вещества или новаго зарожденія его. Сложныя тѣла образуются и изчезаютъ, превращаясь въ другія соединенія; но вещество, вѣсъ ихъ, никогда не пропадаетъ и не творится. Эта коренная истина, выражаемая въ *принципѣ сохраненія или несоздаваемости вещества*, впервые ясно была установлена убѣдительными опытами, въ семидесятыхъ годахъ прошлаго столѣтія, знаменитымъ французскимъ академикомъ Лавуазье. Только съ установленіемъ этого принципа положено было прочное основаніе научнаго развитія химіи.

Законъ сохраненія силъ. Химическая энергія.

Наблюдаемыя въ природѣ явленія обусловливаются причинами. *Послѣднюю причину* явленія называютъ *силою*, и для различнаго рода явленій принимаютъ различныя силы. Такими силами представляются: притяженіе и отталкиваніе, инерція, свѣтъ, тепло, электричество, сцѣпленіе, химическое сродство, сила каталитическая и другія. Но эти названія выражаютъ только явленія, нисколько не объясняя ихъ. Нѣкоторыя изъ этихъ силъ даже вовсе не существуютъ; такъ, явленія инерціи обусловливаются только отсутствіемъ противодѣйствующихъ силъ, а явленія притяженія, вѣроятно, объясняются вліяніемъ эфира, наполняющаго вселенную. Все, что мы знаемъ положительнаго относительно природы нѣкоторыхъ силъ— это то, что она состоитъ въ различнаго рода движеніяхъ и колебаніяхъ вещественныхъ частицъ. Относительно механической силы это очевидно, но и другія силы состоятъ въ частичныхъ движеніяхъ. Такъ, явленія свѣта объясняются колебаніями эфирныхъ частицъ, проникающихъ всѣ тѣла, а теплотныя явленія суть движенія наименьшихъ вещественныхъ частицъ. Точныя изслѣдованія, излагаемыя въ физикѣ, показали, что различныя силы или движенія никогда не уничтожаются, но что онѣ способны превращаться одна въ другую. Движенія или колебанія одного рода переходятъ въ движенія другаго рода. Такъ, пуля, остановленная на лету, нагрѣвается— видимое движеніе всей массы превратилось въ невидимое движеніе частицъ, называемое теплотою. Теплотныя же движенія могутъ переходить въ механическія, въ свѣтовыя, въ электрическія — и наоборотъ. При этихъ взаимныхъ переходахъ различныхъ силъ всегда замѣчается полная эквивалентность ихъ количества; если движеніе массы (механическая работа), прекращаясь, превращается въ опредѣленное количество тепла, то, наоборотъ, это количество тепла способно производить подобную же механическую работу — *механическій эквивалентъ* тепла, свѣта, электричества. Эти соотношенія выражаются въ *принципѣ сохраненія или вѣчности силъ*, по которому силы, или движенія вещества, не изчезаютъ и не создаются—запасъ силы или энергіи во вселенной постояненъ.

Принципъ этотъ впервые ясно выведенъ былъ спекулятивнымъ путемъ въ 1842 году И. Р. Майеромъ, который первый также вычислилъ механическій эквивалентъ тепла. Вслѣдъ за тѣмъ принципъ сохраненія силъ многократно подтвержденъ былъ опытомъ (Joule) и составляетъ теперь, вмѣстѣ съ принципомъ сохраненія вещества, прочное основаніе всякаго научнаго естествознанія.

При химическомъ взаимодѣйствіи тѣлъ всегда появляется тепло, а такъ какъ движенія одного рода могутъ только происходить изъ движеній другаго рода, то мы должны заключить, что химически дѣйствующія тѣла обладаютъ особеннымъ родомъ движенія, запасомъ силы, называемой *химическою энергіею*. Какъ при уничтоженіи механическаго движенія является тепло, точно такъ и при химическомъ взаимодѣйствіи тѣлъ часть химической энергіи, присущей каждой вещественной частицѣ, превращается въ тепло (а также въ электричество и свѣтъ). При разложеніи же сложнаго тѣла на составныя части, поглащается тепло, превращаясь въ скрытое движеніе — въ химическую энергію. Такъ напр., одинъ килограммъ водорода, соединяясь съ 8-ю килограммами кислорода, выдѣляетъ количество тепла, способное производить механическую работу въ $34{,}462 \times 423{,}5 = 14.629{,}000$ килограммометровъ; при разложеніи же 9 кило воды на водородъ и кислородъ, поглащается то же самое количество тепла, а слѣдовательно, освободившіяся количества

водорода и кислорода должны содержать то же самое количество силы въ видѣ химической энергіи.

Но химическая энергія тѣлъ не есть только количественное явленіе, она обнаруживаетъ также качественныя различія. Хотя всѣ тѣла, а преимущественно элементы, обладаютъ химическою энергіею, но они неодинаково проявляютъ ее при взаимодѣйствіи. Нѣкоторыя тѣла легко соединяются, легко взаимодѣйствуютъ, другія же весьма трудно или вовсе не способны реагировать между собою. Причина такого явленія намъ пока неизвѣстна: ее обозначаютъ словомъ *химическое сродство*, и говорятъ, что тѣла, способныя соединяться между собою, *сродственны*; что они при соединеніи насыщаютъ свое сродство. Слово это однако выбрано не вполнѣ правильно, такъ какъ, обыкновенно, тѣла наименѣе сходныя, обладаютъ наибольшею способностью къ взаимодѣйствію.

Условія химическаго взаимодѣйствія.

Главное условіе проявленія химическаго сродства составляетъ непосредственное соприкосновеніе вещественныхъ частицъ. Между тѣмъ какъ физическія силы дѣйствуютъ на болѣе или менѣе далекомъ разстояніи (чрезъ посредство эфира), химическія силы проявляются только на безконечно маломъ разстояніи. Такого тѣснаго прикосновенія въ большинствѣ случаевъ нельзя достигнуть механическимъ смѣшеніемъ твердыхъ веществъ. Растирая, напр., сухую смѣсь винной кислоты съ содою въ ступкѣ, мы не можемъ добиться ихъ взаимодѣйствія. Если же къ этой смѣси прибавимъ немного воды, то химическая реакція проявится немедленно. Тѣсной смѣси обыкновенно достигаютъ, приводя одну изъ составныхъ частей въ жидкое состояніе — или раствореніемъ, или сплавленіемъ. Это условіе прежніе химики выражали правиломъ: «corpora non agunt nisi fluida».

Но кромѣ тѣснаго прикосновенія, для взаимодѣйствія тѣлъ требуется еще опредѣленная температура и другія условія. Такъ напр., для приготовленія пороха, мелкую смѣсь селитры, сѣры и угля, смоченную водою, растираютъ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ тяжелыми вращающимися жерновами и затѣмъ сильно прессуютъ, — однако химическаго дѣйствія при этомъ не происходитъ. Но стоитъ только частичку смѣси нагрѣть до 300° Ц. или направить на нее электрическую искру, и химическое дѣйствіе проявится даже со взрывомъ. Механическое сцѣпленіе однородныхъ частицъ, весьма сильное въ твердыхъ тѣлахъ, противодѣйствуетъ химическому притяженію разнородныхъ частицъ. Такъ какъ теплота, дѣйствуя расширяющимъ образомъ, уменьшаетъ это сцѣпленіе частицъ, то понятно, что съ повышеніемъ температуры химическое притяженіе разнородныхъ частицъ способно преодолѣвать сцѣпленіе однородныхъ частицъ; подобно теплотѣ, дѣйствуютъ и свѣтовыя и электрическія движенія. Съ другой стороны, химическое притяженіе между разнородными частицами сложныхъ веществъ бываетъ иногда столь слабо, что увеличивающіяся съ температурою теплотныя колебанія частицъ способны пересилить химическое притяженіе; тогда произойдетъ разложеніе сложнаго тѣла, и реакція пойдетъ въ другомъ направленіи. Высокою температурою, въ концѣ концовъ, всѣ сложныя соединенія можно разлагать на ихъ составные элементы (см. диссоціація). Кромѣ того, на эти явленія весьма важное вліяніе имѣетъ то обстоятельство, что элементы, какъ и сложныя тѣла, состоятъ изъ нѣсколькихъ связанныхъ между собою частичекъ (атомовъ), взаимное сродство которыхъ предварительно должно быть разъединено, для того чтобы допустить взаимодѣйствіе разнородныхъ частичекъ. Совокупностью этихъ вліяній управляются сложныя явленія, наблюдаемыя при химическомъ взаимодѣйствіи. Законность этихъ качественныхъ явленій весьма трудно поддается изслѣдованію; то что пока выяснилось относительно ихъ, мы разсмотримъ въ послѣдующемъ, при частныхъ случаяхъ. Количественныя же отношенія, при взаимодѣйствіи тѣлъ, при соединеніи элементовъ, выясненныя весьма положительно, обставлены уже многими законностями, отвлеченіями и теоріями, и составляютъ главную часть теперешнихъ нашихъ химическихъ знаній.

Химическіе знаки и формулы.

Въ наукѣ принято для краткости и удобства изображать химическіе элементы начальной буквою ихъ латинскаго названія. Такъ водородъ обозначаютъ черезъ букву H, отъ слова *Hydrogenium*, азотъ—черезъ букву N отъ *Nitrogenium*. Когда нѣсколько элементовъ имѣютъ одинаковыя начальныя буквы, то присоединяютъ еще вторую букву. Такъ Na обозначаетъ *натрій—Natrium*, Ni—*никкель*, Hg—*ртуть*, *Hydrargyrum*. Кромѣ того, эти буквы выражаютъ еще опредѣленныя вѣсовыя количества—ихъ относительные атомные вѣса. Приводимъ здѣсь списокъ извѣстныхъ по нынѣ 64 элементовъ съ ихъ химическими знаками и латинскими названіями, въ тѣхъ случаяхъ когда послѣднія значительно разнятся отъ русскихъ:

Названія	Знаки	Атом. числа	Названія	Знаки	Атом. числа
Азотъ, Nitrogenium	N	14	Лантанъ	La	139
Алюминій	Al	27,3	Литій	Li	7
Барій	Ba	136,8	Магній	Mg	24
Боръ	B	11	Марганецъ, Manganum	Mn	54,8
Бериллій или глицій	Be	9,2	Молибденъ	Mo	96
Бромъ	Br	79,7	Мышьякъ, Arsenium	As	75
Ванадій	V	51,2	Мѣдь, Cuprum	Cu	63,3
Висмутъ, Bismuthum	Bi	210	Натрій	Na	23
Водородъ, Hydrogenium	H	1	Никкель	Ni	58,6
Вольфрамъ	W	184	Ніобій	Nb	94
Галлій	Ga	69	Олово, Stannum	Sn	117,8
Дидимъ	D	144	Осмій	Os	198
Желѣзо, Ferrum	Fe	56	Палладій	Pd	106,3
Золото, Aurum	Au	196,2	Платина	Pt	196,7
Иттрій	Y	89	Родій	Rh	104
Индій	In	113,4	Ртуть, Hydrargyrum	Hg	200
Иридій	Ir	192,7	Рубидій	Rb	85,2
Іодъ	J	126,5	Рутеній	Ru	103,4
Кадмій	Cd	112,6	Свинецъ, Plumbum	Pb	206,4
Калій	K	39	Селенъ	Se	78
Кальцій, Calcium	Ca	40	Серебро, Argentum	Ag	107,6
Кислородъ, Oxygenium	O	16	Стронцій	Sr	87,2
Кобальтъ	Co	58,6	Сурьма, Stibium	Sb	122
Кремній, Silicium	Si	28	Сѣра, Sulphur	S	32
			Таллій	Tl	204

Названія	Знаки	Атом. числа	Названія	Знаки	Атом. числа
Танталъ	Ta	182	Хлоръ	Cl	35,4
Теллуръ	Te	128	Хромъ	Cr	52,4
Титанъ	Ti	48	Цезій	Cs	132,5
Торій	Th	234	Церій	Ce	140
Углеродъ, Carbogen	C	12	Цинкъ, Zinkum	Zn	65
Уранъ	U	240	Цирконій	Zr	90
Фосфоръ, Phosphor	P	31	Эрбій	Er	170(?
Фторъ, Fluor	Fl	19			

Существованіе 4 другихъ элементовъ: Тербія, Девія, Филиппія и Деципія подлежитъ еще сомнѣнію.

Сложныя тѣла, происходящія соединеніемъ элементовъ, обозначаютъ, сопоставляя знаки ихъ составныхъ элементовъ, и называютъ эти знаки ихъ *химическими формулами*. Такъ поваренная соль, соединеніе хлора и натрія, выражается формулою NaCl; окись ртути, соединеніе кислорода со ртутью, имѣетъ формулу HgO; сѣрнистое желѣзо—формулу FeS; хлорноватистая кислота, соединеніе хлора, кислорода и водорода—формулу ClOH.

Эти знаки, вмѣстѣ съ тѣмъ, выражаютъ также опредѣленныя вѣсовыя пропорціи, опредѣленныя количества, отнесенныя къ водороду, принятому за единицу. Такъ H обозначаетъ одну часть по вѣсу водорода, Cl—35,4 частей хлора, Na—23 части натрія. Поэтому формула NaCl обозначаетъ соединеніе 23 частей натрія и 35,4 частей хлора. Значеніе этихъ опредѣленныхъ чиселъ выяснится въ послѣдствіи; они обозначаютъ относительные атомные вѣса элементовъ.

Если, въ составъ сложнаго соединенія, элементы входятъ въ количествѣ нѣсколькихъ вѣсовыхъ пропорцій, то это обозначаютъ цифрами, поставленными съ правой стороны (на верху или внизу) химическаго знака:

$$H_2SO_4 \qquad HClO_4.$$

Первая формула, изображающая составъ сѣрной кислоты, выражаетъ, что послѣдняя состоитъ изъ двухъ про-

порцій водорода, одной пропорціи сѣры (32 частей) и изъ четырехъ пропорцій (= 4 × 16 вѣсовыхъ частей) кислорода.

Взаимнодѣйствіе двухъ тѣлъ обозначаютъ знакомъ +, а происходящіе продукты присоединяютъ съ правой стороны, отдѣляя ихъ знакомъ равенства:

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Это *химическое уравненіе* выражаетъ, что сѣрнистая ртуть, реагируя съ желѣзомъ, образуетъ сѣрнистое желѣзо и свободную ртуть. Вмѣстѣ съ тѣмъ, такое уравненіе выражаетъ и вѣсовыя количества при данной реакціи: вѣсъ дѣйствующихъ тѣлъ равняется суммѣ вѣсовъ происходящихъ тѣлъ; каждое химическое уравненіе по этому есть выраженіе принципа сохраненія вещества.

СПЕЦІАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Классификація элементовъ.

Обыкновенно раздѣляютъ химическіе элементы на два класса, на металлы и металлоиды. Металлы имѣютъ металлическій видъ и хорошо проводятъ теплоту и электричество; металлоиды же не обладаютъ этими свойствами. Въ химическомъ отношеніи металлоиды способны соединяться съ водородомъ, образуя летучія, обыкновенно газообразныя соединенія,—металлы же обыкновенно не соединяются съ водородомъ. Кромѣ того металлоиды съ кислородомъ даютъ кислотные окислы, металлы же преимущественно щелочные или основные. Далѣе при электролизѣ бинарныхъ соединеній металловъ съ металлоидами послѣдніе выдѣляются всегда на электроположительномъ полюсѣ, а металлы на электроотрицательномъ. Поэтому металлы обладаютъ болѣе основнымъ электроположительнымъ характеромъ, а металлоиды кислотнымъ электроотрицательнымъ. Однако строгое распредѣленіе элементовъ на эти двѣ группы невозможно; существуютъ элементы представляющіе по наружнымъ свойствамъ металлоиды, но тѣмъ не менѣе обнаруживающіе вполнѣ химическій характеръ металловъ — и наоборотъ. Такъ водородъ, газообразный элементъ, по химическимъ свойствамъ вполнѣ приближается къ металламъ; сурьма же, по наружному виду металлъ, весьма сходна съ металлоидами.

Поэтому гораздо лучше распредѣлить элементы по нѣкоторымъ естественнымъ группамъ, на основаніи аналогіи ихъ химическаго содержанія.

Самая лучшая и единственно возможная классификація, обнимающая всѣ элементы, установлена была Д. Менделѣевымъ на основаніи ихъ атомнаго вѣса *). По этой періодической системѣ свойства элементовъ представляются какъ періодическая функція ихъ атомнаго вѣса;—мы ее разсмотримъ въ послѣдствіи подробнѣе. Въ ней до значительной степени выражаются соотношенія элементовъ; въ нее входятъ и тѣ отдѣльныя естественныя группы, по которымъ мы ихъ разсмотримъ. Первыя изъ этихъ группъ, обнимающія всѣ такъ называемые металлоиды и нѣкоторые металлы суть слѣдующія:

Фторъ	Кислородъ	Азотъ	Углеродъ
Хлоръ	Сѣра	Фосфоръ	Кремній
Бромъ	Селенъ	Мышьякъ	—
Іодъ	Теллуръ	Сурьма	Олово
		Висмутъ	

Водородъ не входитъ ни въ одну изъ этихъ естественныхъ группъ; соединяя въ себѣ характеръ металла и металлоида онъ представляетъ какъ бы типъ всѣхъ элементовъ. Боръ, причисляемый также къ металлоидамъ, стоитъ особнякомъ и нѣсколько различается отъ металлоидовъ.

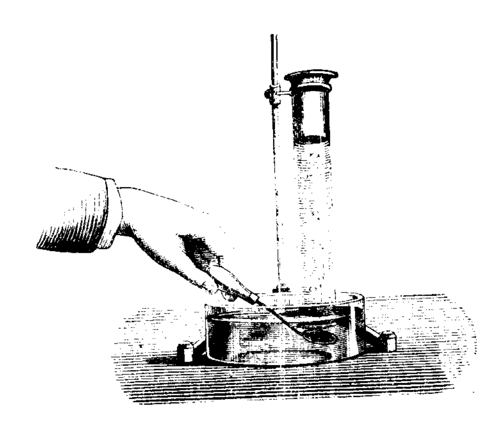
Водородъ.

$$H = 1 \qquad H_2 = 2.$$

Водородъ *(Hydrogenium)*, безцвѣтный газъ, въ свободномъ состояніи на земной поверхности встрѣчается только въ исключительныхъ случаяхъ (въ вулканическихъ газахъ), такъ какъ онъ съ кислородомъ воздуха легко соединяется; въ фотосферѣ же солнца и другихъ небесныхъ свѣтилъ находится въ громадномъ количествѣ. Въ связанномъ состояніи онъ заключается преимущественно въ водѣ и многихъ тѣлахъ растительнаго и животнаго происхожденія. Водородъ полученъ былъ уже въ 16-мъ столѣтіи Парацельземъ, но только въ 1781 году Уотъ и Кевендишъ показали, что при горѣніи онъ образуетъ воду.

*) Относительно участія Лотара Мейера при установленіи періодической системы мы отсылаемъ къ оригинальнымъ статьямъ.

Полученіе. Водородъ можетъ быть полученъ разложеніемъ воды,—соединенія водорода съ кислородомъ. Разложеніе воды черезъ отнятіе кислорода достигается уже при обыкновенной температурѣ нѣкоторыми металлами, к. т. каліемъ и натріемъ. Опытъ производятъ слѣдующимъ образомъ. Кусочекъ натрія, обернутый въ металлическую сѣтку (для избѣжанія вспышки) вводятъ помощію щипцовъ подъ отверстіе стекляннаго цилиндра, наполненнаго водою и опрокинутаго въ водяной ваннѣ (ф. 1). Тогда дѣйствіемъ натрія на воду выдѣляется водородный газъ, который, вытѣсняя воду, наполняетъ цилиндръ. Реакція идетъ по уравненію:



Фиг. 1.

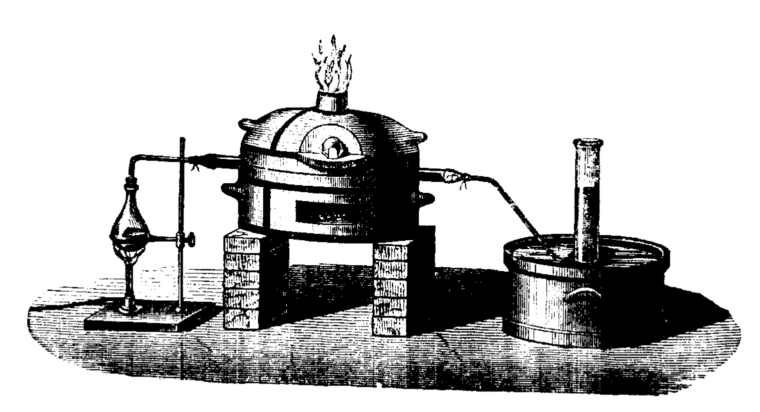
$$\underset{\text{Вода}}{H_2O} + \underset{\text{Натрій}}{Na} = NaOH + \underset{\text{Водородъ}}{H}.$$

Тѣло NaOH, называемое ѣдкимъ натромъ, растворяется въ водѣ.

Подобное же разложеніе воды производится нѣкоторыми металлами, к. т. желѣзомъ, при возвышенной температурѣ. Водяные пары заставляютъ проходить черезъ

трубку, наполненную желѣзными стружками и накаленную до красна (фиг. 2).

Тогда желѣзо, разлагая воду, соединяется съ кислородомъ воды; выдѣляемый водородъ собираютъ надъ водою. Въ этомъ опытѣ желѣзо можетъ быть замѣнено углемъ; тогда получается смѣсь водорода съ углекислымъ газомъ, который легко можетъ быть отдѣленъ известковою водою. Способъ этотъ, не дающій вполнѣ чистаго газа, примѣняется иногда въ техникѣ.



Фиг. 2.

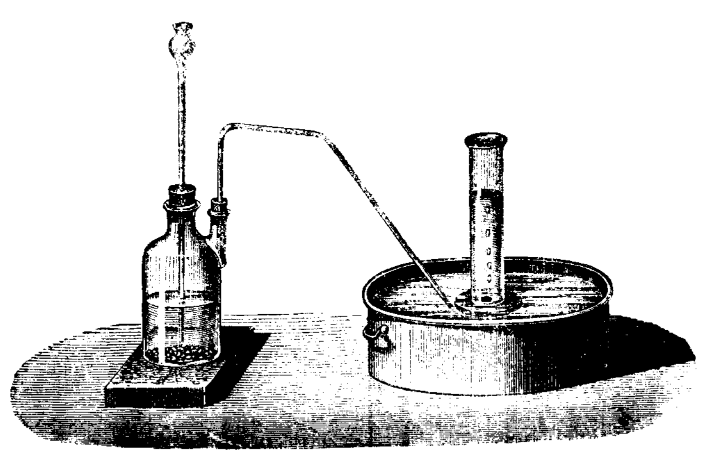
Въ лабораторіяхъ водородъ обыкновенно добываютъ, дѣйствуя соляною или сѣрною кислотою на зерненый цинкъ:

$$\underset{\text{Цинкъ}}{Zn} + \underset{\text{Сѣрн. кисл.}}{H_2SO_4} = ZnSO_4 + 2H.$$

Въ двугорлую стклянку (фиг. 3) кладутъ нѣсколько зерненаго цинку и приливаютъ черезъ трубку сѣрной кислоты, разведенной примѣрно тремя объемами воды; выдѣляющійся черезъ газоотводную трубку водородный газъ собираютъ надъ водою.

Кромѣ вышеуказанныхъ способовъ, водородъ можетъ быть полученъ и многими другими, такъ н. п. разложеніемъ воды гальваническимъ токомъ,—или дѣйствіемъ раствора ѣдкаго кали на цинковыя или алюминіевыя опилки.

Очищеніе и высушиваніе газовъ. Для очищенія газовъ отъ веществъ, могущихъ увлекаться при ихъ выдѣленіи, пропускаютъ ихъ черезъ



Фиг. 3.

дву-или трехгорлыя, такъ называемыя Вульфовы стклянки (см. фиг. 17), содержащія воду или другія подходящія жидкости. Трубка вставленная въ среднее горло стклянки, называемая предохранительною, служитъ для уравненія внутренняго давленія газа съ атмосфернымъ.

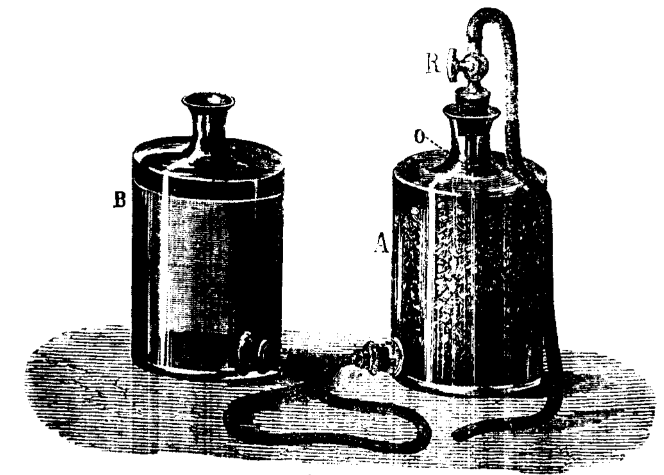
Газы выдѣляемые изъ водной жидкости всегда влажны. Когда требуется имѣть сухіе газы, то пропускаютъ ихъ черезъ трубки, прямыя или изогнутыя (см. фиг. 9), наполняемыя веществами способными поглащать воду. Такими гигроскопичными тѣлами служатъ ѣдкое кали, хлористый кальцій, сѣрная кислота; въ послѣднемъ случаѣ трубки наполняютъ кусками пемзы или стекла, которые смачиваютъ сѣрною кислотою.

Приборы для выдѣленія и собиранія газовъ. Въ изображенномъ въ фигурѣ 3-й приборѣ, выдѣленіе газа идетъ безпрерывно до истощенія дѣйствующихъ тѣлъ. Во многихъ случаяхъ однако желательно управлять выдѣленіемъ газа по произволу. Для этого служатъ разнаго рода приборы; самый употребительный изъ нихъ приборъ Киппа (фиг. 4). Онъ состоитъ изъ двухъ соединенныхъ между собою шаровъ d и b: въ верхнее отверстіе (c) шара b плотно вставляется шаръ оттянутый въ коническую трубку и служащій воронкою. Въ средній шаръ черезъ тубулусъ кладутъ цинкъ, а въ верхній наливаютъ сѣрной кислоты. Если затѣмъ отворить кранъ газоотводной трубки e, то воздухъ выходитъ, а жидкость изъ верхняго шара вливается въ шаръ d, и наполнивъ его поднимается въ шарѣ b и дѣйствуетъ на цинкъ. Тогда

начинается реакція выдѣленія водорода. Закрывая кранъ, мы заставляемъ газъ вытѣснять сѣрную кислоту изъ шара *b*, черезъ что прекратится и выдѣленіе водорода. Стклянка *a* служитъ для промыванія газа. Приборъ Киппа можетъ служить для полученія всѣхъ газовъ отдѣляющихся при обыкновенной температурѣ дѣйствіемъ жидкости на твердое тѣло.

Фиг. 4.

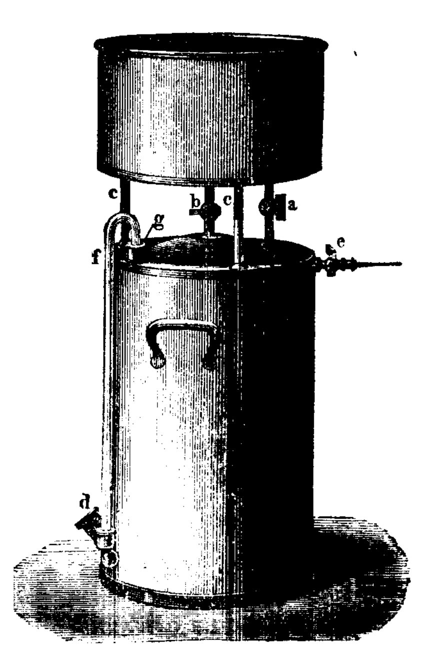
Этотъ нѣсколько сложный и дорогой приборъ вполнѣ можетъ быть замѣненъ слѣдующимъ простымъ и удобнымъ приборомъ (фиг. 5). Двѣ стклянки, снабженныя внизу отверстіями, соединяются между собою помощью пробокъ двумя стеклянными и каучуковою трубками. Стклянку, въ верхнее отверстіе которой помощію пробки вставлена газоотводная трубка съ краномъ (R), наполняютъ цинкомъ, а другую сѣрной кислотою. Отворивъ кранъ, жидкость изъ стклянки B входитъ въ стклянку A, и



Фиг. 5.

начинается выдѣленіе газа; если же закрыть кранъ, то газъ обратно вытѣсняетъ жидкость и выдѣленіе прекращается.

Для собиранія и сохраненія газовъ служатъ разнаго рода газометры; самый употребительный газометръ Пепи (фигура 6), дѣлаемый изъ мѣдной или цинковой жести. Цилиндрическій нижній закрытый сосудъ сообщается съ верхнимъ открытымъ сосудомъ трубками *a* и *b*, (трубки *c* и *c*. служатъ только подпорами). Для собиранія газа предварительно требуется наполнить нижній сосудъ водою. Для этого наливаютъ воды въ верхній сосудъ и открываютъ краны *a* и *e*; тогда вода черезъ кранъ и трубку *a*, доходящую до дна цилиндра, вливается въ послѣдній, а воздухъ выходитъ черезъ кранъ *e*. Боковая стеклянная трубка *f*, сообщающаяся съ нижнимъ цилиндромъ допускаетъ наблюденіе уровня воды. Когда цилиндръ наполненъ водою, то закрываютъ краны *e* и *a* (послѣдній воздухъ выпускаютъ черезъ кранъ *b*). Для наполненія его газомъ отвинчиваютъ крышку боковаго тулубуса *d* и вставляютъ черезъ него газопроводную трубку; газъ входитъ въ цилиндръ, а вода выливается черезъ тубулусъ.



Фиг. 6.

Кромѣ этого газометра употребляются еще многіе другіе; весьма удобно также для собиранія газовъ примѣнять каучуковые мѣшки.

Физическія свойства. Водородъ представляетъ безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса. Онъ сильнѣе преломляетъ свѣтъ и обладаетъ болѣе значительной теплопроводностью, чѣмъ всѣ другіе газы,—въ чемъ проявляется его металлическій характеръ. Подвергнутый весьма низкой температурѣ (—140° Ц.) и сильному давленію (600 атмосферъ) онъ сгущается въ жидкость, стально-синяго цвѣта и непрозрачную, которая испаряясь даже способна затвердѣ-

вать (ср. сгущеніе газовъ, стр. 21). Поэтому въ жидкомъ состояніи водородъ походитъ на сплавленный металлъ или на жидкую ртуть.

Газообразный водородъ, подобно другимъ газамъ названнымъ постоянными, весьма малорастворимъ въ водѣ; 100 объемовъ ея растворяютъ только 1,9 объема водорода. Изъ всѣхъ извѣстныхъ намъ газовъ водоровъ есть самый легкій; онъ въ 14,44 разъ легче воздуха, слѣдовательно удѣльный вѣсъ его отнесенный къ воздуху $\frac{1}{14,44} = 0,06926$. Однако удобнѣе отнести удѣльные вѣса газовъ къ водороду принятому за единицу. Если удѣльный вѣсъ газа отнесенный къ водороду = 1 выразить черезъ A, а удѣльный вѣсъ газа отнесенный къ воздуху черезъ D, то $A = D \times 14,44$ и $D = \frac{A}{14,44}$.

Одинъ кубическій дециметръ или 1 литръ водорода при 0° Ц. и 760 миллиметрахъ атмосфернаго давленія, при широтѣ Парижа, вѣситъ 0,089578 гр., слѣдовательно 1 литръ воздуха будетъ вѣсить 1,2935 грамма.

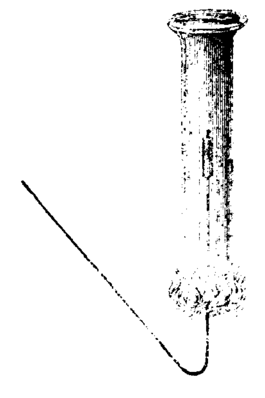
Въ легкости водорода легко убѣдиться, наполняя имъ коллодіевый или каучуковый баллонъ; мыльные пузыри наполненные водородомъ также поднимаются въ воздухъ. Пользуясь легкостью водорода, его можно собирать вытѣсненіемъ воздуха въ цилиндръ опрокинутый отверстіемъ къ низу, а также переливать изъ нижняго цилиндра въ верхній (фигура 7). Такое раздѣленіе газовъ вслѣдствіе различной ихъ легкости только временное: вслѣдствіе диффузій они затѣмъ скоро перемѣшиваются.

Фиг. 7.

По причинѣ своей легкости и подвижности водородъ быстро просачивается и диффундируетъ сквозь скважины, растительныя и животныя перепонки, каучукъ, а также чрезъ нѣкоторые накаленные металлы к. т. желѣзо, платину и палладій. Это зависитъ однако также отъ нѣкотораго химическаго сродства водорода къ этимъ тѣламъ; каучукъ, платина и палладій сгущаютъ и растворяютъ его.

Сгущеніе газовъ. Водородъ и нѣкоторые другіе газы (кислородъ, азотъ, окись углерода, окись азота, болотный газъ) считались несгущаемыми (*постоянные газы*), такъ какъ даже самымъ сильнымъ давленіемъ (выше 2000 атмосферъ) не удавалось сгустить ихъ въ жидкости. Только въ послѣднее время всѣ эти газы были превращены въ жидкое и даже твердое состояніе (Pictet въ Женевѣ и Cailletet въ Парижѣ). Обусловливалось это тѣмъ, что пренебрегали общимъ свойствомъ газовъ, называемымъ ихъ *критической температурою* (Andrews) Всѣ газы, какъ это впервые наблюдено было надъ двуокисью углерода, показываютъ опредѣленныя температуры, выше которыхъ они никакимъ давленіемъ не могутъ быть сгущаемы въ жидкое состояніе (срав. двуокись углерода). Обратно жидкости, при тѣхъ самыхъ температурахъ, подвергнутыя любому давленію, превращаются въ газы (*абсолютная температура кипѣнія* Менделѣева). Слѣдовательно для сгущенія газовъ, кромѣ давленія, требуется примѣнить возможно низкую температуру. Достигаютъ ее испареніемъ подъ насосами жидкой двуокиси углерода (—130°) или закиси азота (—140°); или же сгущенный газъ заставляютъ испаряться, при чемъ испареніемъ поглащается столь много тепла, что остальная часть газа превращается въ жидкость.

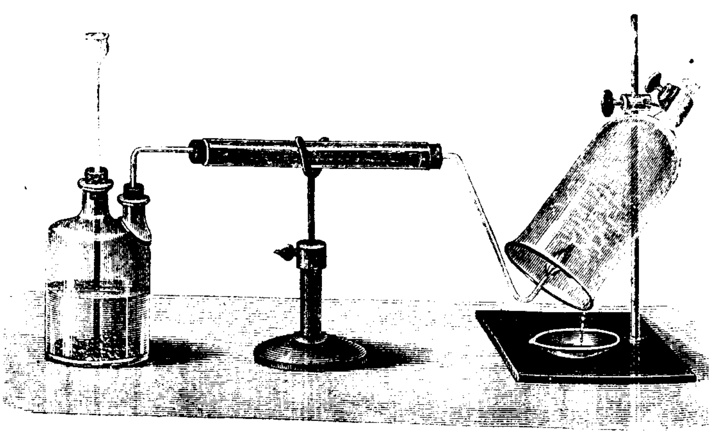
Химическія свойства. Водородъ способенъ горѣть на воздухѣ, соединяясь при этомъ съ кислородомъ воздуха. Пламя его безцвѣтно и не свѣтится, но имѣетъ весьма высокую температуру. Смѣсь водорода съ воздухомъ, будучи зажжена, сильно взрываетъ; по этому прежде чѣмъ зажечь водородъ, выходящій изъ прибора, слѣдуетъ дождаться пока весь воздухъ, заключавшійся въ сосудѣ, будетъ вытѣсненъ водородомъ. Будучи горючимъ, водородъ самъ не способенъ поддерживать горѣніе. Если зажженную свѣчу ввести въ опрокинутый цилиндръ наполненный водородомъ (фиг. 8), то водородъ загорается у отверстія цилиндра, а свѣча потухнетъ.



Фиг. 8.

Продуктомъ горѣнія водорода въ воздухѣ является вода, химическое соединеніе водорода съ кислородомъ. Чтобы показать образованіе воды при горѣніи водорода, водородъ заставляютъ горѣть подъ холоднымъ стекляннымъ колоколомъ (фиг. 9). Тогда стѣнки колокола вскорѣ по-

крываются влагою, стекающею каплями въ подставленную чашку; водородъ предварительно высушиваютъ, пропуская его черезъ трубку наполненную хлористымъ кальціемъ.

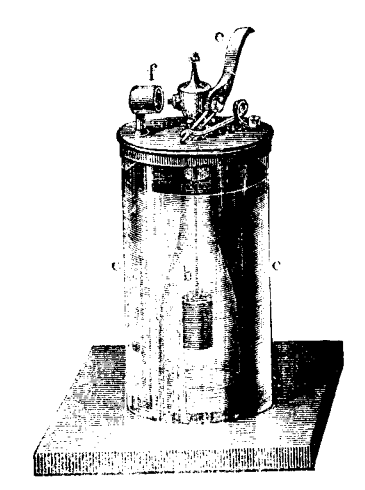


Фиг. 9.

Соединеніе водорода съ кислородомъ происходитъ только при высокихъ температурахъ, въ прикосновеніи съ пламенемъ или дѣйствіемъ элекрической искры. При обыкновенной температурѣ такое соединеніе происходитъ подъ вліяніемъ *губчатой платины*, особеннаго, весьма пористаго вида металлической платины, получаемаго накаливаніемъ нашатырной соли этого металла. Если направить струю водорода на губчатую платину (свѣже прокаленную), то водородъ немедленно загорается. Это обусловливается способностью губчатой платины сгущать въ себѣ водородъ и кислородъ, а въ сгущенномъ состояніи многіе газы обладаютъ гораздо большимъ сродствомъ.

На этомъ явленіи основано устройство такъ называемой *водородной огнивы* (ф. 10). Внѣшній стеклянный цилиндръ *c* наполненъ разведенной сѣрной кислотою. Внутренній конусообразный сосудъ *b*, открытый снизу, сообщается краномъ *e* съ воздухомъ; въ немъ на проволокѣ виситъ кусокъ цинка. Если открыть кранъ, то кислота изъ внѣшняго сосуда войдетъ во внутренный и придетъ въ прикосновеніе съ цинкомъ. Тогда выдѣляется водородъ, который

черезъ кранъ направляется на поддержку *f* съ губчатой платиной и загорается. Если затѣмъ закрыть кранъ, то газъ вытѣснитъ жидкость изъ *b*, цинкъ выйдетъ изъ прикосновенія съ кислотою и выдѣленіе водорода прекратится.



Фиг. 10.

Весьма замѣчательна поглащаемость водорода металломъ палладіемъ. Гальваническій токъ способенъ разлагать воду, при чемъ водородъ выдѣляется на электроотрицательномъ, а кислородъ на положительномъ полюсѣ. Если же отрицательный электродъ снабдить палладіевой пластинкою или проволокою, то водорода вовсе не выдѣлится, но онъ весь поглотится палладіемъ въ количествѣ до 900 объемовъ. При этомъ палладій расширяется и дѣлается болѣе легкимъ, сохраняя однако металлическій видъ; его ковкость и тепло - и электропроводность мало измѣняются. Получаемое соединеніе палладія съ водородомъ (Pd_2H) вполнѣ содержится какъ сплавы металловъ; удѣльный вѣсъ водорода въ немъ равенъ 0,62 (вода = 1) т. е. сгущенный такимъ образомъ водородъ нѣсколько плотнѣе металла литія (Г р е г е м ъ). Подобнымъ образомъ водородъ поглащается металлами каліемъ и натріемъ при нагрѣваніи отъ 200—400° Ц. образуя съ ними сплавы состава K_2H и Na_2H, въ которыхъ плотность водорода также равняется 0,62. Слѣдовательно въ этихъ соединеніяхъ водородъ явно проявляетъ характеръ металла, обнаруживающійся также въ жидкомъ состояніи водорода (стр. 19). Металлическій характеръ водорода подтверждается, какъ мы увидимъ, всѣмъ его химическимъ содержаніемъ. Такъ, подобно другимъ металламъ, онъ способенъ вытѣснять нѣкоторые металлы изъ растворовъ солей ихъ. Значительная теплопроводность его также приближаетъ его къ металламъ.

Сгущенный въ паллаліѣ водородъ обладаетъ гораздо большимъ сродствомъ, чѣмъ свободный: онъ возстановляетъ соли окиси желѣза, и соединяется съ хлоромъ въ темнотѣ. При нагрѣваніи водородистая платина выдѣляетъ водородъ, подобно тому какъ изъ сплавовъ ртути выдѣляется ртуть.

ГРУППА ГАЛОИДОВЪ.

Къ группѣ галоидныхъ элементовъ относятся хлоръ, бромъ, іодъ, а также фторъ, представляющіе полное сходство по ихъ химическому характеру. Они названы *галогенами* или *солеродами* по причинѣ способности ихъ образовать съ металлами солеобразныя соединенія.

1. Хлоръ.

$Cl = 35{,}4 \quad Cl_2 = 70{,}8.$

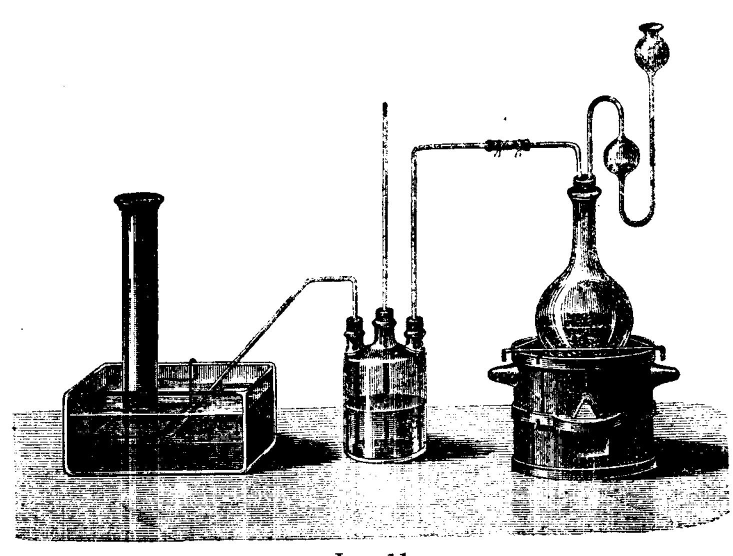
Обладая весьма сильнымъ сродствомъ къ многимъ тѣламъ, хлоръ въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается. Самое главное соединеніе его—поваренная или каменная соль, представляющая соединеніе хлора съ металломъ натріемъ.

Онъ былъ открытъ въ 1774 г. шведскимъ химикомъ Шеэле; изслѣдованія Гэ-Люссака и Тенара во Франціи (1809) и Деви въ Англіи (1810) установили его элементарную природу.

Полученіе. Перекись марганца (черный марганецъ), соединеніе металла марганца съ кислородомъ, обливаютъ въ колбѣ соляною кислотою (фигура 11) и нагрѣваютъ смѣсь на лампѣ. Колба снабжена изогнутою предохранительною трубкою. Выдѣляющійся газообразный хлоръ промываютъ въ трехгорлой вульфовой стклянкѣ, содержащей воду, и собираютъ газъ надъ водою. Реакція между перекисью марганца (MnO_2) и соляною кислотою (HCl) выражается уравненіемъ:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Выдѣленіе хлора идетъ равномѣрнѣе, если на смѣсь перекиси



Фиг. 11.

марганца (5 частей) и поваренной соли (4 части) дѣйствовать сѣрной кислотою (12 ч.), разведенною водою 6-ю ч.):

$$MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Реакцію эту можно разложить на два фазиса. Сначала дѣйствіемъ сѣрной кислоты на поваренную соль выдѣляется хлористоводородная кислота:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl,$$

которая затѣмъ въ присутствіи другой частицы сѣрной кислоты разлагаетъ перекись марганца:

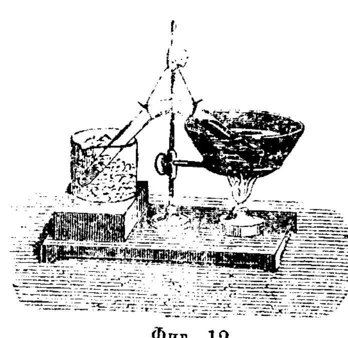
$$MnO_2 + H_2SO_4 + 2HCl = MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2.$$

Второй способъ удобнѣе для лабораторіи; въ техникѣ же предпочитается первый (дѣйствіе соляной кислоты на MnO_2), какъ болѣе дешевый. Образуемый хлористый марганецъ $MnCl_2$ въ техникѣ по способу Уэлдона снова превращаютъ въ перекись марганца.

Хлорный газъ нельзя собирать надъ ртутью, такъ какъ послѣдняя соединяется съ хлоромъ. Для собиранія хлора надъ водою слѣдуетъ брать теплую воду, въ которой онъ менѣе растворяется, чѣмъ въ холодной. Пользуясь большимъ удѣльнымъ вѣсомъ хлора, можно также собрать его въ сухую колбу, черезъ вытѣсненіе

воздуха (срав. фиг. 14). Чтобы получить сухой хлоръ, газъ пропускаютъ черезъ вульфовую стклянку съ сѣрною кислотою.

Физическія свойства. Хлоръ представляетъ желтый газъ, весьма сильнаго удушливаго запаха. Удѣльный вѣсъ его отнесенный къ водороду = 35,4, отнесенный къ воздуху слѣдовательно = $\frac{35,4}{14,44}$ = 2,45. Онъ сгущается при 15° Ц. подъ давленіемъ 4 атмосферъ въ желтую жидкость, (или при—40° при обыкновенномъ давленіи). Сгущеніе легко производить слѣдующимъ способомъ. Въ изогнутую трубку кладутъ нѣсколько свѣжепрокаленнаго угля и насыщаютъ его струею хлора, котораго поглощается до 200 объемовъ. Затѣмъ трубку запаиваютъ съ обоихъ концовъ. Вѣтвь содержащую уголь нагрѣваютъ въ водяной банѣ (фиг. 12), а другую вѣтвь охлаждаютъ снѣгомъ; тогда поглощенный углемъ хлоръ освобождается и сгущается въ другой охлажденной вѣтви въ жидкость. Если затѣмъ трубку вынуть изъ охладительной смѣси, то хлоръ снова поглотится углемъ. Вмѣсто насыщеннаго хлоромъ угля, можно также взять такъ называемый гидратъ хлора ($Cl_2.10H_2O$, см. ниже) который при нагрѣваніи разлагается на воду и хлоръ.



Фиг. 12.

Одинъ объемъ воды растворяетъ при 20° Ц. два объема хлора, а при 8° Ц. 3 объема. Получаемый насыщеніемъ воды водный растворъ хлора, называемый *хлорною водою*, обладаетъ всѣми свойствами газообразнаго хлора и часто употребляется въ лабораторіяхъ вмѣсто него. Если такой растворъ охладить ниже 0°, то въ немъ выдѣляются кристаллы (гидрать хлора), составъ которыхъ выражается формулою $Cl_2.10H_2O$; они легко разлагаются уже при обыкновенной температурѣ на хлоръ и воду.

Химическія свойства. Хлоръ обладаетъ весьма сильнымъ сродствомъ къ многимъ тѣламъ. Онъ соединяется

съ многими металлами уже при обыкновенной температурѣ. Если тонкую листовую мѣдь, или измельченную въ порошокъ металлическую сурьму бросить въ стклянку, наполненную сухимъ хлоромъ, то частички металла сгараютъ весьма яркимъ пламенемъ. Кусочекъ фосфора, брошенный въ атмосферу сухаго хлора, также загорается. Горѣніемъ называется каждое химическое соединеніе сопровождаемое выдѣленіемъ свѣта.

Весьма сильно также сродство хлора къ водороду. Смѣсь обоихъ газовъ въ равныхъ объемахъ при дѣйствіи прямыхъ солнечныхъ лучей сильно взрываетъ; въ темнотѣ взаимнодѣйствія не бываетъ, а въ разсѣянномъ свѣтѣ соединеніе происходитъ только медленно и безъ взрыва. Такое сродство хлора къ водороду проявляется даже надъ соединеніями послѣдняго; хлоръ разлагаетъ почти всѣ водородистыя соединенія отнимая у нихъ водородъ. Такъ онъ разлагаетъ воду образуя хлористый водородъ и кислородъ:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Если цилиндръ наполненный хлорною водою, опрокинутый въ воду, подвергать дѣйствію прямаго солнечнаго свѣта, то въ короткое время мы замѣтимъ выдѣленіе пузырковъ газа, собирающихся въ верхней части цилиндра—это кислородъ; въ разсѣянномъ свѣтѣ выдѣленіе кислорода идетъ только медленно.

Углеродистыя соединенія, содержащія водородъ, также легко разлагаются хлоромъ, уступая ему водородъ. Иногда реакція бываетъ столь энергична, что углеродъ выдѣляется въ свободномъ состояніи. Если пропускную бумагу пропитать свѣже перегнаннымъ терпентиннымъ масломъ, и опустить въ атмосферу сухаго хлора, то она быстро обугливается и даже загорается. Горящая восковая свѣча продолжаетъ горѣть въ хлорѣ сильно коптящимъ пламенемъ, выдѣляя сажу.

Красящія органическія вещества—растительные пигменты — дѣйствіемъ влажнаго хлора обезцвѣчиваются. Такъ густой синій цвѣтъ раствора индиго или лакмуса хлорною водою вполнѣ уничтожается; ярко окрашенные цвѣты въ влажномъ хлорѣ скоро бѣлѣютъ. На этомъ

свойствѣ основывается примѣненіе хлора для бѣленія тканей, а также для разрушенія гніющихъ веществъ и міазмовъ—дезинфекція хлоромъ.

Бѣлящая способность хлора проявляется въ большинствѣ случаевъ только въ присутствіи воды; она обусловливается, вѣроятно, окисляющимъ дѣйствіемъ кислорода, выдѣленнаго хлоромъ изъ воды (см. выше). Свободный кислородъ не измѣняетъ красящихъ веществъ, но въ *состояніи выдѣленія* (*in statu nascendi*) кислородъ, подобно нѣкоторымъ другимъ элементамъ, дѣйствуетъ гораздо энергичнѣе. Причина такого дѣйствія выяснится въ послѣдствіи.

2. Бромъ.

$Br = 79,7$ $Br_2 = 159,4$.

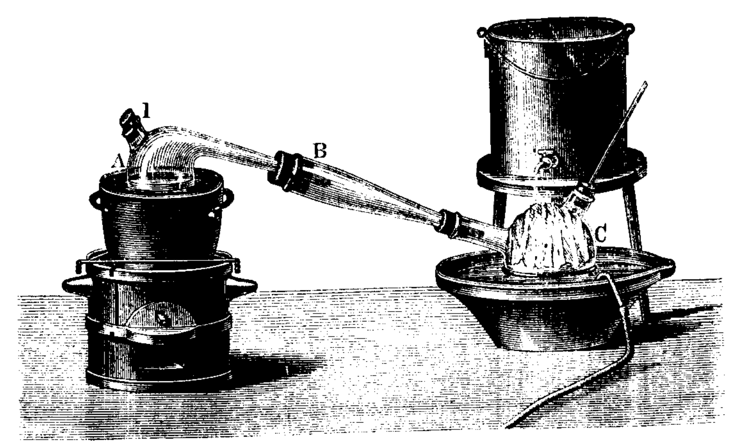
Бромъ, полный аналогъ хлора, былъ открытъ въ 1826 году французскимъ химикомъ Балар'омъ. Въ видѣ бромистаго натрія онъ заключается вмѣстѣ съ хлористымъ натріемъ, хотя въ гораздо меньшемъ количествѣ, въ морской водѣ (преимущественно въ мертвомъ морѣ) и въ нѣкоторыхъ минеральныхъ источникахъ, к. т. крейцнахскихъ. При испареніи морской воды сперва выдѣляется поваренная соль, а въ разсолѣ содержится болѣе растворимый бромистый натрій. Теперь главнымъ источникомъ добыванія брома служатъ верхніе слои громадныхъ залежей каменной соли въ Стасфуртѣ близъ Магдебурга, заключающіе довольно много бромистаго натрія. Въ послѣднее время значительныя количества брома добываются также въ Америкѣ.

Полученіе брома вполнѣ аналогично добыванію хлора. Смѣсь перекиси марганца и бромистаго натрія обливаютъ сѣрною кислотою и нагрѣваютъ:

$$MnO_2 + 2NaBr + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Br_2 + 2H_2O$$

Выдѣляющіеся пары брома сгущаютъ въ охлаждаемомъ пріемникѣ. Для добыванія брома служитъ приборъ изображенный на фигурѣ 13. Въ ретортѣ A смѣсь нагрѣвается на водяной ваннѣ. Конусообразная трубка B (называемая аллонжею) служитъ для удлиненія горла ре-

торты. Въ ней пары брома охлаждаются и сгущаются въ шарѣ C, охлаждаемомъ холодною водою.



Фиг. 13.

Бромъ представляетъ тяжелую, густую, краснобурую жидкость, весьма сильнаго характернаго запаха. При— 7,3° Ц. бромъ затвердѣваетъ въ желтосѣрую, чешуйчатую массу, похожую на іодъ. Онъ весьма летучъ, выдѣляетъ уже при средней температурѣ бурые пары и кипитъ при + 63°, превращаясь въ желтокрасный паръ. Удѣльный вѣсъ жидкаго брома при 0° = 3,18 (вода = 1). Плотность паровъ брома = 79,7 (водородъ = 1), или отнесенная къ воздуху = 5,53.

Въ водѣ бромъ нѣсколько больше растворимъ чѣмъ хлоръ. При охлажденіи бромной воды ниже 4° выдѣляются кристаллы состава $Br_2 . 10H_2O$ (гидратъ брома, аналогичный гидрату хлора), которые при обыкновенной температурѣ разлагаются. Эфиръ, хлороформъ, сѣрнистый углеродъ легко растворяютъ бромъ.

По химическому характеру бромъ вполнѣ сходенъ съ хлоромъ, но обладаетъ нѣсколько меньшимъ сродствомъ и вытѣсняется по этому изъ многихъ соединеній хлоромъ:

$$KBr + Cl = KCl + Br$$

Съ водородомъ соединяется только при нагрѣваніи но не при дѣйствіи солнечнаго свѣта. На углеродистыя соединенія бромъ дѣйствуетъ вполнѣ какъ хлоръ, хотя менѣе энергично, отнимая у нихъ водородъ. Крахмальный клейстеръ воднымъ растворомъ брома окрашивается въ желтый цвѣтъ.

3. Іодъ.

$J = 126{,}5$. $J_2 = 253$.

Въ соединеніи съ натріемъ іодъ вмѣстѣ съ бромомъ заключается въ морской водѣ, но въ весьма незначительномъ количествѣ, такъ что его добываніе изъ морской воды не выгодно. Процессъ извлеченія однако совершается нѣкоторыми морскими водорослями, которые приливами выбрасываются на берега Нормандіи, Англіи и Испаніи. Получаемая обжиганіемъ ихъ зола (называемая Varec или Kelp) вмѣстѣ съ другими солями содержитъ бромистый и іодистый натрій. Въ этой золѣ іодъ случайно былъ открытъ въ 1811 году; затѣмъ онъ былъ ближе обслѣдованъ Деви и Гэ-Люссакомъ въ 1815 г. Кромѣ въ морской водѣ, іодистый натрій встрѣчается также во многихъ источникахъ, к. т. въ Крейцнахѣ, въ Галлѣ въ Австріи, въ Старой-Руссѣ. Его добываютъ также изъ маточныхъ разсоловъ, получаемыхъ при кристаллизаціи чилійской селитры.

Подобно хлору и брому іодъ можетъ быть получаемъ перегонкою іодистыхъ солей съ перекисью марганца и сѣрною кислотою. Однако удобнѣе прямо выдѣлять его изъ растворовъ іодистыхъ металловъ, дѣйствіемъ хлора (или лучше азотистой кислоты):

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Выдѣляемый, въ видѣ чернаго порошка, іодъ собираютъ на фильтру, высушиваютъ и перегоняютъ.

Свойства. Свободный іодъ представляетъ твердое тѣло, сѣрочернаго цвѣта, которое при возгонкѣ кристаллизуется большими ромбическими пластинками съ металлическимъ блескомъ. Онъ имѣетъ характерный запахъ, слегка напоминающій запахъ хлора, и окрашиваетъ кожу въ бурый цвѣтъ. Удѣльный вѣсъ его 4,95. Плавится при 113° въ темнобурую жидкость и кипитъ около 200°. Пары его имѣютъ фіолетовый цвѣтъ; плотность ихъ $= 126{,}5$ (водородъ $= 1$) или $= 8{,}75$ (воздухъ $= 1$).

Въ водѣ іодъ очень мало растворимъ, нѣсколько легче въ спиртѣ и эфирѣ. Лучшими растворителями служатъ углеводороды, хлороформъ и сѣроуглеродъ, — послѣдніе два тѣла окрашиваются іодомъ въ краснофіолетовый цвѣтъ.

По химическому характеру іодъ весьма сходенъ съ бромомъ и хлоромъ, но обладаетъ меньшею энергіею и по этому вытѣсняется ими изъ растворимыхъ соединеній его съ металлами. Съ металлами соединяется обыкновенно только при нагрѣваніи. Съ водородомъ онъ прямо не соединяется. Весьма характерно для іода его способность окрашивать крахмальный клейстеръ въ темносиній цвѣтъ. Если къ раствору іодистаго металла прибавить крахмальный клейстеръ и нѣсколько капель хлорной воды, то получается темное синее окрашиваніе.

Іодъ имѣетъ обширное примѣненіе въ фотографіи, въ медицинѣ и для приготовленія анилиновыхъ красокъ.

4. Фторъ.

$Fl = 19$ $(Fl_2 = 38)$.

Фторъ (Fluor) обладаетъ столь сильнымъ сродствомъ ко всѣмъ другимъ тѣламъ, что въ свободномъ состояніи не могъ быть полученъ. Онъ извѣстенъ только въ его соединеніяхъ, весьма сходныхъ съ соединеніями другихъ галоидовъ. Главное самородное соединеніе его фтористый кальцій,—минералъ называемый плавиковымъ шпатомъ. Дѣйствуя на фтористое серебро хлоромъ, или накаливая фтористый кальцій въ струѣ кислорода, получали безцвѣтный, сильно пахучій газъ, разъѣдающій стекло и платину, и который разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ кислорода:

$$Fl_2 + H_2O = 2FlH + O.$$

Газъ этотъ, вѣроятно, свободный фторъ. На основаніи теоретическихъ соображеній, излагаемыхъ въ послѣдствіи, удѣльный вѣсъ газообразнаго фтора будетъ = 19 (H = 1).

Выше разсмотрѣнные галоидные элементы представляютъ поразительную постепенность въ измѣненіи ихъ свойствъ, и что всего замѣчательнѣе постепенность эта находится въ прямой зависимости отъ ихъ удѣльнаго вѣса въ газообразномъ состояніи:

Fl = 19 Cl = 35,4 Br = 79,7 J = 126,5

Съ увеличеніемъ удѣльнаго вѣса происходитъ какъ бы сгущеніе вещества, выражающееся въ уменьшеніи ихъ летучести: фторъ газообразенъ, хлоръ легко сгущается въ жидкость, бромъ при средней температурѣ жидокъ, а іодъ твердъ. Постепенное измѣненіе другихъ физическихъ свойствъ выражено въ слѣдующей таблицѣ:

	Хлоръ.	Бромъ.	Іодъ.
Температура плавленія.	—	— 7,3°	+ 113°
» » кипѣнія.	— 40°	+ 63°	+ 200°
Уд. вѣсъ въ жид. состояніи . .	1,33	3,18	4,95
Цвѣтъ.	желтый	красный	черный

Подобная же постепенность проявляется также въ химическомъ сродствѣ этихъ четырехъ элементовъ къ металламъ и къ водороду; фторъ дѣйствуетъ наиболѣе, а іодъ наименѣе энергично. Каждый элементъ по этому выдѣляется предъидущимъ изъ его растворимыхъ соединеній съ металлами или съ водородомъ. Замѣчательно, что энергичность сродства галоидовъ къ кислороду и другимъ металлоидамъ какъ мы увидимъ прямо противуположна.

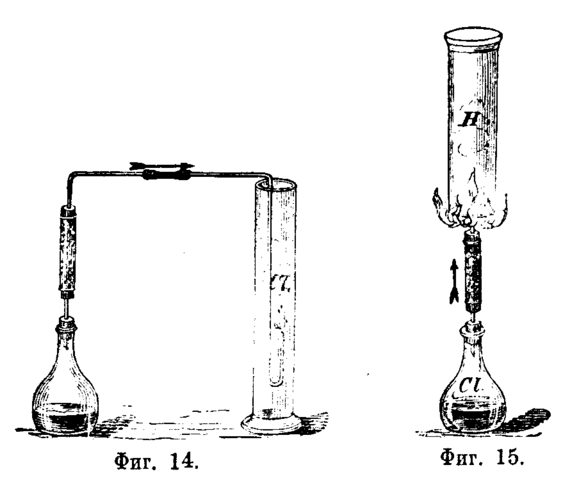
Соединенія галоидовъ съ водородомъ.

1. Хлороводородъ.

HCl = 36,4. Плотность газа = 18,2.

Прямое соединеніе водорода съ хлоромъ происходитъ при возвышенной температурѣ, а также подъ дѣйствіемъ прямаго солнечнаго свѣта или другихъ химически дѣйствующихъ лучей; въ разсѣянномъ свѣтѣ соединеніе происходитъ медленно, а въ темнотѣ оно вовсе не имѣетъ мѣста

Если трубку проводящую водородъ, зажженный на воздухѣ, погрузить въ сосудъ съ хлоромъ (фиг. 14), то горѣніе водорода продолжается въ хлорѣ. Обратное явленіе, горѣніе хлора въ водородѣ, можно производить слѣдующимъ образомъ. Опрокинутый цилиндръ (фиг. 15) наполняютъ водородомъ, зажигаютъ водородъ у отвер-



Фиг. 14. Фиг. 15.

стія и немедленно вводятъ трубку черезъ которую выдѣляется хлоръ; тогда хлоръ загорается водороднымъ пламенемъ у отверстія цилиндра и продолжаетъ горѣть въ

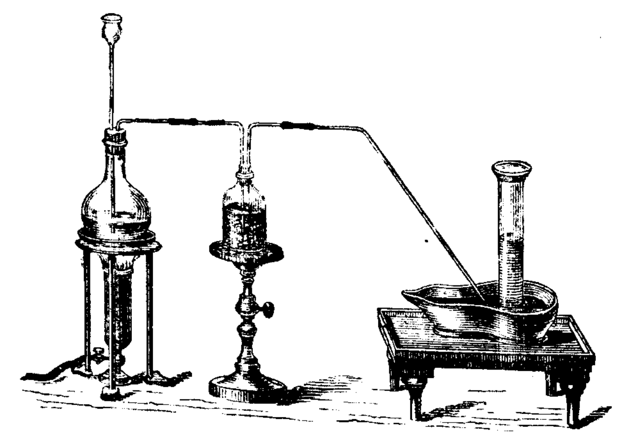
водородѣ. Мы видимъ изъ этихъ опытовъ, что сгараемость и горѣніе суть явленія относительныя. Если водородъ горитъ въ хлорѣ (или воздухѣ), то обратно хлоръ (или воздухъ) способенъ горѣть въ водородѣ. Горѣніемъ называютъ въ химіи каждое химическое взаимодѣйствіе, происходящее въ газообразной средѣ и сопровождаемое пламенемъ.

Смѣсь водорода съ хлоромъ въ равныхъ объемахъ, называемая хлороводороднымъ гремучимъ газомъ, будучи зажжена или подвергнута вліянію солнечнаго свѣта сильно взрываетъ. Продуктомъ соединенія водорода съ хлоромъ является хлороводородный газъ.

Для *добыванія* хлороводорода обыкновенно хлористый натрій разлагаютъ сѣрною кислотою, при чемъ образуются сѣрнонатріевая соль и хлороводородъ:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Поваренную соль (5 частей) обливаютъ нѣсколько разведенною сѣрною кислотою (9 ч. кислоты съ 2-мя ч. воды), нагрѣваютъ колбочку (фиг. 16) и собираютъ выдѣляемый



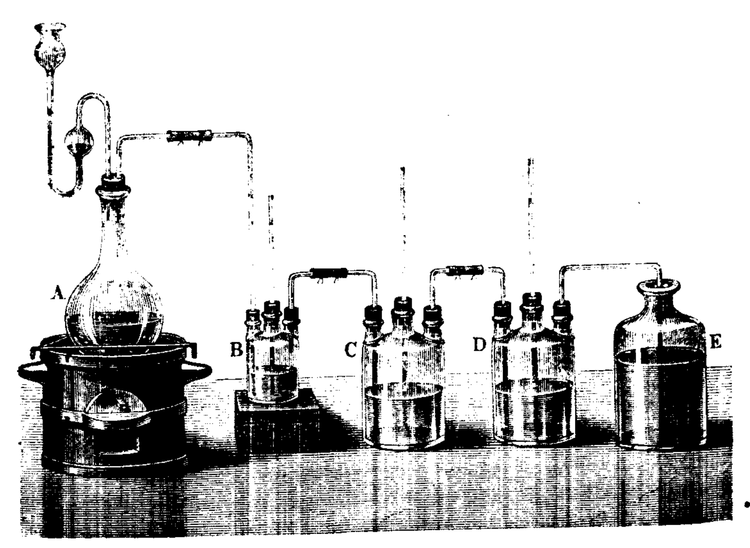
Фиг. 16.

газъ надъ ртутью. Двугорлая стклянка, черезъ которую проводится газъ, содержитъ куски пемзы, смоченные сѣрною кислотою, служащею для высушиванія газа.

Физическія свойства. Хлороводородъ есть безцвѣтный газъ, остраго запаха, дымящійся на влажномъ воздухѣ. При 10° Ц. подъ давленіемъ 40 атмосферъ онъ сгущается въ жидкость удѣльнаго вѣса 1,27, которая застываетъ при—90°.

Удѣльный вѣсъ газа = 18,2 (водородъ = 1) или 1,26 (воздухъ = 1).

Хлороводородъ имѣетъ кислый вкусъ и окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Онъ весьма легко растворяется въ водѣ, вслѣдствіе чего его нельзя собирать надъ водою. Одинъ объемъ воды растворяетъ при 0° — 503, а при средней температурѣ 450 объемовъ газа. Большая растворимость хлороводорода въ водѣ весьма наглядно проявляется, если высокій цилиндръ, наполненный этимъ газомъ, опустить открытымъ концомъ въ воду; тогда вода поглощая газъ быстро поднимается въ цилиндрѣ, вполнѣ наполняя его. Водный растворъ хлороводорода называется *соляною кислотою.* Для полученія его, газъ пропускаютъ черезъ вульфовы стклянки, наполняемые водою (фиг. 17); первая изъ нихъ



Фиг. 17.

В, содержащая только немного воды, служитъ для промыванія газа. Этотъ самый приборъ можетъ служить для приготовленія хлорной воды и вообще для насыщенія жидкостей газами.

Насыщенный при 15° Ц., растворъ содержитъ 40—43 процентовъ хлороводорода; удѣльный вѣсъ его 1,2. Такой растворъ сильно дымится на воздухѣ. Если его нагрѣть, то выдѣляется хлороводородный газъ, и температура жидкости поднимается до 110°; тогда перегоняется водный растворъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1.101, содержащій 20,1% хлороводорода. Составъ перегоняемаго раствора мѣняется нѣсколько съ атмосфернымъ давленіемъ.

При сильномъ охлажденіи, хлороводородъ образуетъ съ водою кристаллическій гидратъ $HCl + 2H_2O$, плавящійся при 18°.

Соляная кислота имѣетъ обширное примѣненіе въ техникѣ и добывается въ громадномъ количествѣ при содовомъ производствѣ.

Химическія свойства. Кислоты. Основанія. Соли.

Хлороводородъ, какъ и растворъ его, имѣетъ всѣ свойства кислоты; онъ имѣетъ кислый вкусъ, окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ, и насыщаетъ *щелочи*, т. е. тѣла, окрашивающія красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ. Если къ раствору щелочи, напр. ѣдкаго натра, прилить соляной кислоты до средней реакціи, то мы получимъ среднее тѣло— хлористый натрій—называемое поваренною солью (вмѣстѣ съ тѣмъ образуется и вода):

$$\underset{\text{Гидратъ натрія.}}{NaOH} + HCl = \underset{\text{Хлористый натрій.}}{NaCl} + \underset{\text{Вода.}}{H_2O}.$$

Подобно хлористому водороду содержатся и бромистый, іодистый и фтористый водороды. Эти кислотныя соединенія водорода съ галоидами называются *галоидными кислотами*. Другія кислоты, содержащія кромѣ водорода и кислородъ, называются *кислородными кислотами*. Онѣ вполнѣ аналогичны съ галоидными кислотами

и точно также насыщаютъ щелочи. Такъ, азотная кислота, насыщая ѣдкое кали, даетъ селитру или азотнокаліевую соль и воду:

$$KOH + \underset{\text{Азотная кислота.}}{HNO_3} = \underset{\text{Азотнокаліев. соль.}}{KNO_3} + \underset{\text{Вода.}}{H_2O}.$$

Подобнымъ образомъ кислоты дѣйствуютъ и на окислы металловъ. Если хлороводородный газъ пропускать черезъ окись ртути, то послѣдняя превращается въ бѣлый порошокъ—хлористую ртуть; вмѣстѣ съ тѣмъ образуется и вода:

$$2HCl + HgO = HgCl_2 + H_2O.$$

Азотная кислота дѣйствуетъ подобнымъ образомъ, причемъ образуются азотно-ртутная соль и вода:

$$2HNO_3 + HgO = Hg(NO_3)_2 + H_2O.$$

При дѣйствіи кислотъ на металлы, обыкновенно водородъ кислоты выдѣляется въ свободномъ состояніи, а металлъ замѣщаетъ его мѣсто, образуя соль. Такъ, при дѣйствіи металла натрія на хлороводородъ, образуется хлористый натрій и водородъ:

$$HCl + Na = NaCl + H.$$

Изъ вышеприведенныхъ примѣровъ явствуетъ, что *кислоты* суть такія водородистыя соединенія, которыя черезъ замѣщеніе водорода металломъ способны давать соли. Окислы и гидраты металловъ (к. т. ѣдкій натръ), способные насыщать кислоты и образовать съ ними соли, называются *основаніями*. *Соли* же суть тѣла, (похожія на поваренную соль), которыя могутъ быть разлагаемы на основаніе и кислоту. Между солями различаютъ, подобно тому какъ и между кислотами, *галоидныя* соли и *кислородныя* соли; первыя образуются также прямымъ соединеніемъ галоидовъ съ металлами.

Хлороводородъ есть соединеніе весьма постоянное; онъ начинаетъ разлагаться только при 1,500° Ц. Составъ

хлороводорода легко узнать путемъ анализа по слѣдующимъ опытамъ. Если пропускать сухой HCl-газъ черезъ калій, нагрѣтый въ стеклянной трубкѣ, то выдѣляется изъ трубки водородъ ($HCl + K = KCl + H$); если же нагрѣвать хлороводородъ съ перекисью марганца, то выдѣляется хлоръ ($MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$). При дѣйствіи гальваническаго тока на водную соляную кислоту, хлороводородъ разлагается на хлоръ и водородъ; первый освобождается на положительномъ, послѣдній—на отрицательномъ полюсѣ.

2. Бромоводородъ.

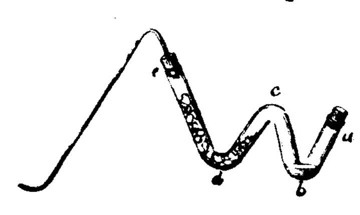
HBr = 80,7. Плотность газа = 40,3.

Бромоводородъ есть полный аналогъ хлороводорода; однако сродство брома къ водороду гораздо слабѣе чѣмъ сродство хлора. Прямое соединеніе брома и водорода происходитъ только при краснокалильномъ жарѣ. Аналогично хлороводороду, бромоводородъ можетъ быть полученъ дѣйствіемъ нѣкоторыхъ кислотъ, к. т. фосфорной, на бромистые металлы; сѣрная же кислота для этого не примѣнима, такъ какъ образуемый бромоводородъ частью разлагается ею на бромъ и водородъ. Обыкновенно же получаютъ его, дѣйствуя бромистымъ фосфоромъ (PBr_3) на воду:

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + PH_3O_3.$$

Фосфористая кислота.

Вмѣсто того чтобы брать готовый бромистый фосфоръ, можно также дѣйствовать парами брома на смѣсь фосфора съ водою. Въ одну вѣтвь (*d*) стеклянной трубки, изогнутой какъ показано на фигурѣ 18-й, кладутъ куски фосфора, перемѣшанные съ обломками стекла, и смачиваютъ водою. Въ другое колѣно



Фиг. 18.

трубки (*b*) наливаютъ бромъ и закрываютъ отверстіе пробкою. Нагрѣвая бромъ, пары его реагируютъ на фосфоръ, а образовавшійся бромистый фосфоръ немедленно разлагается водою; газъ собираютъ надъ ртутью.

Дѣйствіе брома на фосфоръ менѣе энергично, если вмѣсто желтаго фосфора брать красный аморфный. Весьма удобный способъ для полученія газообразнаго бромоводорода слѣдующій: нагрѣваютъ смѣсь 6 частей кристаллической сѣрнисто-натріевой соли (Na_2SO_3), 3 ч. брома и 1 ч. воды; газъ собираютъ надъ ртутью.

Для приготовленія воднаго раствора бромоводорода 1 ч. аморфнаго фосфора обливаютъ 15 ч. воды и приливаютъ по каплямъ 10 ч. брома. Растворъ подогрѣваютъ, процѣживаютъ и перегоняютъ. Изъ бромистыхъ металловъ (KBr, NaBr) бромоводородъ можетъ быть полученъ перегонкою съ нѣсколько разведенною сѣрною кислотою и съ прибавленіемъ небольшаго количества фосфора.

Бромоводородъ есть безцвѣтный газъ, дымящійся на воздухѣ. Онъ сгущается подъ сильнымъ давленіемъ въ жидкость, способную затвердѣвать при сильномъ охлажденіи. Удѣльный вѣсъ газа = 40,3, (водородъ = 1) или 2,78 (воздухъ = 1).

Онъ весьма легко растворяется въ водѣ, образуя водную бромоводородную кислоту. Насыщенный при 0° растворъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,78 и содержитъ 82% HBr. При 125° перегоняется растворъ, содержащій 46,8% HBr, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,48 при 14°.

При сильномъ охлажденіи образуется кристаллическій гидратъ $HBr + 2H_2O$, плавящійся при 11°.

Бромоводородная кислота съ металлами и основаніями способна давать соли — бромистые металлы. Она менѣе постоянна чѣмъ хлороводородъ; разложеніе ея начинается уже при 800° Ц. Хлоръ вытѣсняетъ изъ нея, какъ и изъ бромистыхъ металловъ, бромъ:

$$HBr + Cl = HCl + Br.$$

3. Іодоводородъ.

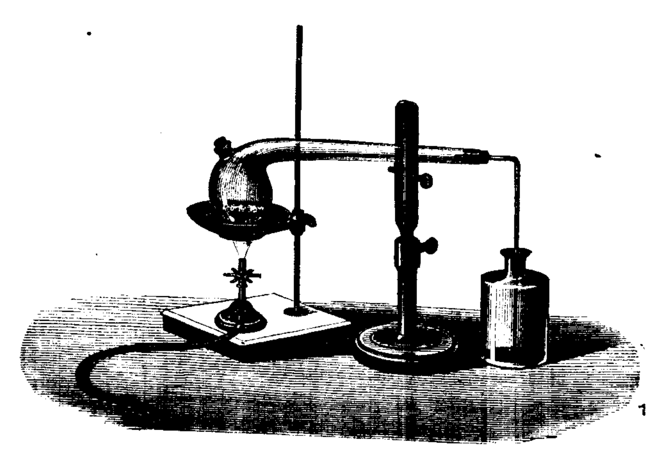
HJ = 127,5. Плотность газа = 63,7.

Сродство іода къ водороду столь слабо, что прямое соединеніе этихъ элементовъ, и то только частное, про-

исходитъ только при содѣйствіи губчатой платины. Аналогично бромоводороду (см. стр. 39), іодоводородъ получается разложеніемъ іодистаго фосфора водою:

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PH_3O_3.$$

Вмѣсто готоваго іодистаго фосфора можно брать смѣсь краснаго фосфора (1 ч.), іода (20 ч.) и воды (15 ч), которую слабо нагрѣваютъ въ ретортѣ. Такъ какъ іодоводородный газъ легко растворяется въ водѣ и разлагается ртутью, то, пользуясь его большою плотностью, его собираютъ въ сухую стклянку чрезъ вытѣсненіе воздуха (фигура 19). Для полученія воднаго раствора, берутъ нѣ-



Фиг. 19.

сколько ольше воды, нагрѣваютъ до изчезанія іода, процѣживаютъ и перегоняютъ.

Другой способъ полученія воднаго іодоводорода состоитъ въ дѣйствіи сѣроводорода на іодъ, размѣшанный въ водѣ:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Растворъ отцѣживаютъ отъ выдѣлившейся сѣры и кипятятъ для удаленія сѣроводорода. Способъ этотъ менѣе удобенъ чѣмъ первый.

Іодоводородъ есть безцвѣтный газъ, дымящійся на воздухѣ. Подъ давленіемъ 4 атмосферъ, при 0°, онъ сгущается въ жидкость, застывающую при—55°. Въ водѣ іодоводородъ весьма легко растворяется. Насыщенный при 0° водный растворъ имѣетъ уд. вѣсъ 1,99. Растворъ кипящій при +127° имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,67 и содержитъ 57% іодоводорода

Іодоводородъ представляетъ весьма непрочное соединеніе; разложеніе его на іодъ и водородъ начинается уже при 180°. Дѣйствіемъ кислорода онъ разлагается на воду и іодъ:

$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Если къ смѣси HJ съ кислородомъ поднести пламя, то стклянка, заключающая смѣсь, наполняется фіолетовыми парами іода. Тоже самое явленіе происходитъ, если влить въ сосудъ съ HJ-газомъ нѣсколько дымящейся азотной кислоты. Подобнымъ образомъ дѣйствуютъ всѣ окисляющія вещества, т. е. способныя отдавать кислородъ. Водный растворъ іодоводорода разлагается кислородомъ воздуха уже при средней температурѣ (особенно въ солнечномъ свѣтѣ); онъ бурѣетъ и со временемъ выдѣляетъ кристаллы іода.

Серебро и ртуть уже при обыкновенной температурѣ выдѣляютъ водородъ:

$$2HJ + Hg = HgJ + H_2.$$

Хлоръ, какъ и бромъ, вытѣсняетъ іодъ изъ іодоводорода, а также изъ іодистыхъ металловъ:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Іодоводородъ служитъ въ лабораторіи весьма сильнымъ раскисляющимъ средствомъ.

4. Фтороводородъ.

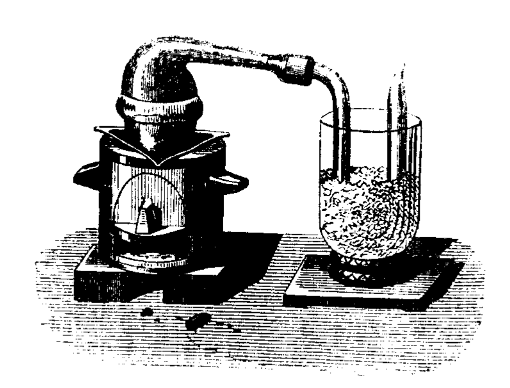
$FlH = 20$. Плотность газа $= 10$.

Фтороводородъ, подобно хлороводороду, получается

разложеніемъ фтористыхъ металловъ. Мелко истолченный фтористый кальцій (плавиковый шпатъ) обливаютъ сѣрною кислотою и подогрѣваютъ смѣсь:

$$\underset{\text{Фтористый кальцій.}}{CaFl_2} + \underset{\text{Сѣрная кислота.}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Сѣрнокальціев. соль.}}{CaSO_4} + 2HFl.$$

Операцію производятъ въ свинцовой или платиновой ретортѣ (фиг. 20), снабженной такимъ же пріемникомъ



Фиг. 20.

стекло и почти всѣ металлы разъѣдаются фтороводородомъ. Пріемникъ содержитъ нѣсколько воды; въ немъ собирается водная фтороводородная кислота. Совершенно безводный фтороводородъ получаютъ накаливая фтороводородистый калій, распадающійся по уравненію:

$$KFl_2H = KFl + HFl.$$

Газъ собираютъ въ платиновомъ пріемникѣ, охлаждаемомъ до 20°.

Безводный фтороводородъ представляетъ весьма подвижную жидкость, кипящую при + 19,4°, уд. вѣса 0,98 при 12°. Насыщенный водный растворъ сильно дымится на воздухѣ; при нагрѣваніи онъ выдѣляетъ HFl, температура кипѣнія повышается, и при 120° перегоняется растворъ, содержащій около 35,3% фтороводорода; уд.

вѣсъ его 1,15. Пары, какъ и растворъ, имѣютъ острый запахъ, весьма ядовиты и причиняютъ на кожѣ опасныя раны. Водный растворъ фтороводорода называется *плавиковою кислотою.*

Фтороводородная кислота растворяетъ всѣ металлы, за исключеніемъ золота, свинца и платины, образуя фтористые металлы. Она разлагаетъ всѣ окислы металловъ, и даже борный и кремневый ангидриды, которые она растворяетъ, образуя фтористый боръ и фтористый кремній. Стекло, кремневое соединеніе, также разлагается ею, вслѣдствіе чего ее употребляютъ для гравированія на стеклѣ. Стекло покрываютъ тонкимъ слоемъ воска, наводятъ на немъ желаемый рисунокъ и подвергаютъ затѣмъ дѣйствію парообразной или водной фтороводородной кислоты; обнаженныя отъ воска на стеклѣ мѣста вытравляются. Для сохраненія плавиковой кислоты служатъ свинцовыя или каучуковыя стклянки.

Соединенія галоидовъ съ водородомъ представляютъ полную аналогію по всѣмъ ихъ свойствамъ. Всѣ они, при средней температурѣ, суть газы, съ весьма острымъ запахомъ, дымящіеся на воздухѣ и способные сгущаться въ жидкости. Они легко растворяются въ водѣ и при кипяченіи выдѣляются изъ нея только отчасти. Имѣя кислотный характеръ, они насыщаютъ основанія, образуя съ ними соли, въ которыхъ металлъ прямо связанъ съ галоидомъ. Плотности галоидо-водородовъ представляютъ подобную постепенность, какъ и плотности галоидовъ въ газообразномъ состояніи (см. стр. 32):

HFl	HCl	HBr	HJ
10	18,2	40,3	63,7

Этой постепенности соотвѣтствуютъ и различія наблюдаемыя въ свойствахъ галоидоводородовъ. Фтороводородъ наиболѣе прочное соединеніе; хлоръ соединяется съ водородомъ уже при обыкновенной температурѣ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта; соединеніе брома съ водородомъ требуетъ болѣе высокой температуры, а іодъ непо-

средственно не способенъ соединяться съ водородомъ. Обратно іодоводородъ легко разлагается на составныя части при слабомъ нагрѣваніи и дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, бромоводородъ гораздо постояннѣе, а хлороводородъ разлагается только при 1,500°. Фторъ весьма энергично, а хлоръ довольно легко разлагаютъ воду, выдѣляя кислородъ:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Іодъ вовсе не дѣйствуетъ на воду, но напротивъ того замѣчается обратная реакція: кислородъ разлагаетъ іодоводородъ, образуя воду и выдѣляя іодъ:

$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Бромъ занимаетъ среднее положеніе между хлоромъ и іодомъ. Бромъ, въ водномъ растворѣ отчасти разлагаетъ воду, образуя HBr и O; обратно крѣпкій растворъ бромоводорода разлагается кислородомъ на воду и свободный бромъ.

Изъ всего этого мы заключаемъ, что химическое сродство *фтора* къ водороду наибольшее, за нимъ слѣдуетъ *хлоръ*, затѣмъ *бромъ* и наконецъ *іодъ*. Дѣйствительно, каждый элемемтъ вытѣсняется предъидущими изъ его соединеній съ водородомъ и съ металлами. Мы увидимъ впослѣдствіи, что относительно кислорода галоиды показываютъ обратное содержаніе. Фторъ вовсе не способенъ соединяться съ кислородомъ, а іодъ даетъ съ нимъ наиболѣе прочныя соединенія.

Мѣрою химическаго сродства галоидовъ къ водороду, какъ и вообще взаимнаго сродства всѣхъ химическихъ элементовъ и тѣлъ, можетъ служить количество тепла, выдѣляющееся при ихъ химическомъ соединеніи. Изслѣдованія въ этомъ направленіи, составляющія область термохиміи, только въ послѣднее время предприняты съ большей подробностью и вѣроятно дадутъ нѣкоторыя разъясненія относительно природы химическаго сродства.

Хлоръ выдѣляетъ при соединеніи съ водородомъ наибольшее, іодъ же наименьшее количество тепла; соотвѣтственно тому хлороводородъ наиболѣе прочное соединеніе и требуетъ для разложенія болѣе высокой температуры.

Соединенія галоидовъ между собою.

Галоиды способны соединяться между собою; изъ этихъ соединеній наиболѣе обслѣдованы соединенія іода съ хлоромъ.

Однохлористый іодъ, JCl, образующійся при пропусканіи хлора чрезъ сплавленный іодъ, представляетъ кристаллическую красноватую массу, которая плавится при 24,7° и кипитъ нѣсколько выше 100°.

Трехлористый іодъ, JCl_3, получается при дѣйствіи избытка хлора на іодъ, въ видѣ желтаго кристаллическаго тѣла, плавящагося при 25°, отчасти разлагаясь. Оба соединенія разлагаются водою.

Пятибромистый іодъ, JBr_5, образуетъ бурую жидкость и растворяется безъ измѣненія въ небольшомъ количествѣ воды, образуя кристаллическій гидратъ.

Пятифтористый іодъ, JFl_5, получается дѣйствіемъ іода на фтористое серебро и образуетъ безцвѣтную, сильно дымящуюся жидкость.

Вѣсовыя отношенія при соединеніи элементовъ. Законъ постоянныхъ пропорціи. Атомистическая гипотеза.

Опредѣляя количества элементовъ (по способамъ излагаемымъ въ аналитической химіи) въ разсмотренныхъ нами соединеніяхъ водорода съ галоидами, а также въ другихъ химическихъ соединеніяхъ, мы находимъ, что они соединены по совершенно опредѣленнымъ пропорціямъ. *Въ каждомъ химическомъ тѣлѣ всегда заключаются опредѣленныя неизмѣняемыя количества элементовъ.* Такъ напр. для водородныхъ галоидовъ анализомъ опредѣленъ слѣдующій процентный составъ:

H	5,0	H	2.7	H	1,2	H	0,8
Fl	95,0	Cl	97,3	Br	98,8	J	99,2
HFl	100,0	HCl	100,0	HBr	100,0	HJ	100,0

Такъ какъ по опытамъ оказалось, что водородъ во всѣ соединенія входитъ наименьшимъ количествомъ, то количество его принимаютъ за единицу пропорціи и вычисляютъ количества элементовъ, связанныхъ съ 1-ю вѣсовою частью водорода. Такимъ образомъ для галоидовъ мы получаемъ слѣдующія относительныя числа:

H	1	H	1	H	1	H	1
Fl	19	Cl	35,4	Br	79,7	J	126,5
HFl	20	HCl	36,4	HBr	80,7	HJ	127,5

Опыты далѣе установили замѣчательный фактъ, что эти относительныя числа сохраняются также въ соединеніяхъ галоидовъ съ другими элементами. Такъ 35,4 частей хлора соединяются съ слѣдующими количествами металловъ:

23 Na, 39 K, 32,5 Zn, 31,7 Cu, 100 Hg,

а 19 частей фтора, 79,7 ч. брома и 126,5 ч. іода способны соединяться съ тѣми же количествами этихъ металловъ. Возьмемъ другой примѣръ. Если къ раствору соли окиси ртути прибавить мѣдь, то мѣдь растворится и выдѣлится ртуть; а именно 31,7 частей мѣди вытѣсняютъ 100 ч. ртути. Если къ получаемому такимъ образомъ раствору мѣдной соли прибавимъ цинкъ, то послѣдній въ свою очередь выдѣлитъ всю мѣдь: 3,25 ч. цинка замѣщаютъ 31,7 ч. мѣди. Цинкъ также вытѣсняетъ водородъ изъ галоидныхъ кислотъ; изъ всѣхъ нихъ 32,5 ч. цинка освобождаютъ 1-у ч. водорода. При всѣхъ этихъ реакціяхъ мы видимъ проявленіе тѣхъ же самыхъ относительныхъ чиселъ.

Вотъ замѣчательные факты установленные наблюденіемъ и опытами. Одинаковые факты требуется выразить или формулировать *правиломъ*, которое—если оно обнимаетъ большое число явленій и выражается числами—называется *закономъ*. Вышеизложенные факты выражаются въ *законъ постоянныхъ пропорцій*, который говоритъ, что элементы соединяются между собою по опредѣленнымъ вѣсовымъ отношеніямъ, и что относительныя числа двухъ элементовъ сохраняются также въ ихъ соединеніяхъ съ другими элементами.

Въ основаніи фактовъ лежатъ причины. Причину выставляютъ сначала въ видѣ *гипотезы*. Когда гипотеза обнимаетъ большое число фактовъ, когда она подтвердилась разнородными явленіями и достигла значительной степени вѣроятности, то ее называютъ *теоріею*.

Законъ постоянныхъ пропорцій проще всего объясняется *гипотезою о существованіи атомовъ*. Уже древніе греческіе философы принимали, что матерія состоитъ изъ недѣлимыхъ частичекъ—*атомы* или *паи*. Въ послѣдствіи это апріористическое предположеніе многократно было развиваемо, но только англійскій химикъ Дальтонъ въ 1804 году, далъ ему фактическое основаніе, примѣняя его къ объясненію закона постоянныхъ пропорцій. По этой гипотезѣ матерія составлена изъ весьма небольшихъ (но не безконечно малыхъ) частичекъ—атомовъ, которыя ни механическими ни химическими средствами нельзя болѣе дѣлить. Атомы различныхъ элементовъ обладаютъ различнымъ вѣсомъ, но всѣ атомы каждаго элемента вполнѣ сходны и равны между собою. Сопоставленіемъ атомовъ простыхъ тѣлъ происходятъ частицы сложныхъ тѣлъ. На основаніи этихъ предположеній, законъ постоянныхъ пропорцій объясняется весьма просто. Понятно что составъ сложныхъ химическихъ тѣлъ долженъ быть постояненъ, и что относительные вѣса элементовъ, такъ какъ они выражаютъ относительные вѣса ихъ атомовъ, во всѣхъ соединеніяхъ должны быть одинаковы.

Пока химическими изслѣдованіями установлены только относительные вѣса атомовъ, причемъ атомъ водорода, какъ обладающій наименьшимъ вѣсомъ, принимаютъ за единицу. Въ опредѣленіи абсолютной величины атомовъ для рѣшенія химическихъ вопросовъ пока не имѣется потребности. Однако нѣкоторыя физическія явленія уже допускаютъ съ довольно приближенною точностью опредѣлить и абсолютную величину атомовъ. Весьма разнородныя соображенія привели къ одинаковому выводу, что средній діаметръ атомовъ (или вѣрнѣе молекулъ) составляетъ около $\frac{1}{50.000.000}$ части миллиметра.

Принимая, что въ вышеразсмотренныхъ галоидоводородныхъ соединеніяхъ одинъ атомъ водорода связанъ съ однимъ атомомъ галоида, мы заключаемъ, что упомянутыя числа выражаютъ относительныя вѣса галоидныхъ

атомовъ. Этотъ выводъ однако затрудняется въ виду болѣе сложныхъ отношеній при соединеніи элементовъ. Часто два элемента соединяются не только въ однѣхъ опредѣленныхъ пропорціяхъ. Такъ наблюденія показываютъ, что 35,4 частей хлора соединяются не только съ 31,7 ч. мѣди и 100 ч. ртути, но и съ 63,4 ч. мѣди и съ 200 ч. ртути. Одна часть водорода соединяется съ 8 ч. кислорода образуя воду, а также съ 16 ч. кислорода въ соединеніе называемое перекисью водорода. Подобнымъ образомъ 1 ч. водорода соединяется съ 16 и 32 частями сѣры. Кислородъ образуетъ съ азотомъ цѣлый рядъ соединеній, по слѣдующимъ пропорціямъ:

Закись азота	14 ч. азота и	8 ч. кислорода
Окись азота	14 » »	16 » »
Азотистый ангидридъ	14 » »	24 » »
Двуокись азота	14 » »	32 » »
Азотный ангидридъ	14 » »	40 » »

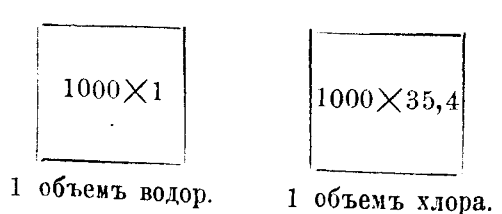
Подобныя отношенія при соединеніяхъ элементовъ наблюдаются весьма часто. Отсюда явствуетъ, что химическіе элементы способны соединяться между собою, въ нѣсколькихъ опредѣленныхъ отношеніяхъ; однако, какъ видно изъ приведенныхъ примѣровъ, различныя количества одного изъ элементовъ (въ отношеніи однаго и того же количества другаго элемента) всегда находятся между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ. Этотъ замѣчательный фактъ составляетъ *законъ многократныхъ пропорцій*, также установленный Дальтономъ въ 1807 г. Исходя отъ атомистическаго воззрѣнія, мы изъ этого должны заключить, что элементы способны соединяться между собою не только по одному атому, но и разными количествами ихъ. Этимъ значительно усложняется задача опредѣленія атомнаго вѣса элементовъ, такъ какъ она находится въ прямой зависимости отъ предполагаемаго въ сложномъ тѣлѣ числа атомовъ. Если, напримѣръ, въ окиси азота одинъ атомъ азота связанъ съ однимъ атомомъ кислорода, то относительный вѣсъ перваго будетъ 14, а втораго 16. Но весьма возможно, что окись азота состоитъ изъ 2 атомовъ азота и 1 атома кислорода, или же изъ 1 атома азота и 2 атомовъ кислорода; въ первомъ случаѣ атомный вѣсъ азота будетъ 7, во второмъ случаѣ атомный вѣсъ кислорода = 8. Аналитическія данныя не представляютъ ничего положительнаго для рѣшенія этихъ сомнѣній. Въ такомъ положеніи вопросъ о величинѣ атомовъ находился лѣтъ 25 тому назадъ. Для установленія настоящей величины руководствовались разными соображеніями, но положительныхъ основаній не имѣлось. Этотъ вопросъ можетъ быть рѣшенъ только на основаніи другихъ фактическихъ данныхъ; а главнымъ образомъ на основаніи удѣльныхъ вѣсовъ химическихъ тѣлъ въ газо-или парообразномъ состояніи.

Удѣльные вѣса газообразныхъ тѣлъ. Объемныя отношенія при ихъ соединеніи. Атомно-молекулярная теорія.

Разсмотренные нами галоидные элементы соединяются съ водородомъ только въ одномъ отношеніи. По этому предположеніе, что въ нихъ 1 атомъ водорода соединенъ съ 1 атомомъ галоида будетъ самое простое и наиболѣе вѣроятное. Тогда найденныя анализомъ относительныя ихъ числа будутъ прямо выражать ихъ атомные вѣса, отнесенные къ водороду. Сравнивая эти атомныя числа (стр. 46) съ числами выражающими ихъ удѣльные вѣса въ газообразномъ состояніи, отнесенными къ водороду = 1 (см. стр. 32) мы замѣчаемъ поразительный фактъ, что оба ряда чиселъ тождественны:

Элементы	Плотности воздухъ = 1	Плотности водородъ = 1	Атомные вѣса
Водородъ	0,0693	1	1
Фторъ	(1,31)	(19)	19
Хлоръ	2,45	35,4	35.4
Бромъ	5,52	79.7	79.7
Іодъ	8,75	126,5	126,5

Изъ этого равенства атомныхъ вѣсовъ съ удѣльными вѣсами неизбѣжно слѣдуетъ тотъ выводъ, *что въ равныхъ объемахъ этихъ элементарныхъ газовъ заключается одинаковое количество атомовъ*. Дѣйствительно, если въ одномъ объемѣ водорода содержатся наприм. 1000 атомовъ водорода, вѣсящихъ 1000 единицъ, а въ равномъ объемѣ хлора заключается также 1000 атомовъ хлора, изъ которыхъ каждый вѣситъ 35,4, то очевидно, что отношенія между атомными вѣсами и отношенія между удѣльными вѣсами (вѣсами равныхъ объемовъ газовъ) должны быть одинаковы:



1 объемъ водор. 1 объемъ хлора.

Эти отношенія могутъ быть выражаемы слѣдующимъ правиломъ: *атомные вѣса галоидныхъ элементовъ пропорціональны ихъ удѣльнымъ вѣсамъ, или равны имъ*— если обѣ величины сводить на одну и туже единицу. Слѣдуя слишкомъ поспѣшному обобщенію правило это неосноватально простирали на всѣ элементы въ газообразномъ состояніи.

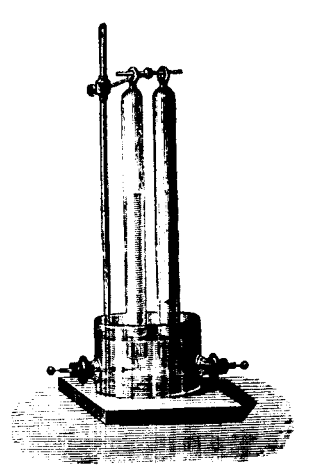
Къ подобному же, но гораздо болѣе общему выводу приводитъ и разсмотрѣніе физическихъ свойствъ газовъ и паровъ. Одинаковая упругость ихъ при давленіи (законъ Бойле-Маріотта), одинаковая расширяемость при нагрѣваніи (законъ Гэ-Люссака), одинаковая теплоемкость равныхъ объемовъ (законъ Делароша и Берара) — объясняются только слѣдующими предположеніями. Газы состоятъ изъ небольшихъ частичекъ, отдѣленныхъ другъ отъ друга одинаковыми растояніями, весьма значительными въ сравненіи съ діаметромъ частичекъ (растоянія ихъ центровъ одинаковы и претерпѣваютъ одинаковыя измѣненія). Изъ этого непосредственно слѣдуетъ, что *въ равныхъ объемахъ всѣхъ газовъ* (при одинаковыхъ условіяхъ температуры и давленія) *заключается одинаковое количество частичекъ*. Механическая теорія тепла и газовъ, основанная на этихъ предположеніяхъ, объясняетъ одинаковыя отношенія газовъ одинаковою живою силою газовыхъ частичекъ.

Изъ положенія, что въ равныхъ объемахъ заключается одинаковое количество газовыхъ частичекъ, непосредственно выводится, что относительные вѣса этихъ частичекъ пропорціональны газовымъ плотностямъ, и что опредѣляя послѣднія мы вмѣстѣ съ тѣмъ находимъ и первые, Въ какомъ отношеніи эти газовыя частички (называемыя *молекулами*) находятся къ химическимъ наименьшимъ частичкамъ (называемымъ *атомами*) пока остается нерѣшеннымъ; оно выводится только изъ сличенія объемныхъ пропорцій, по которымъ газы соединяются (стр. 56). Но уже теперь намъ ясно что для сложныхъ тѣлъ газовыя частички (молекулы) должны представиться суммами химическихъ атомовъ, такъ какъ онѣ составлены изъ атомовъ.

Изъ равенства атомныхъ вѣсовъ съ удѣльными вѣсами явствуетъ, что галоиды должны соединяться съ водородомъ въ равныхъ газовыхъ объемахъ; ибо 1 вѣсовая часть водорода соединяется съ 35,4 вѣс. частями хлора, а вѣса равныхъ объемовъ этихъ газовъ находятся въ томъ же отношеніи Далѣе мы выводимъ: 1 в. ч. водорода, и 35,4 в.ч. хлора даютъ 36,4 ч. хлороводорода, а одинъ объемъ хлороводорода вѣситъ 18,2 (Н = 1, стр. 35),—слѣдовательно, 36,4 ч. хлороводорода должны наполнять 2 объема. По этому равные объемы водорода и хлора, соединяясь, даютъ вдвое большій объемъ хлороводорода.

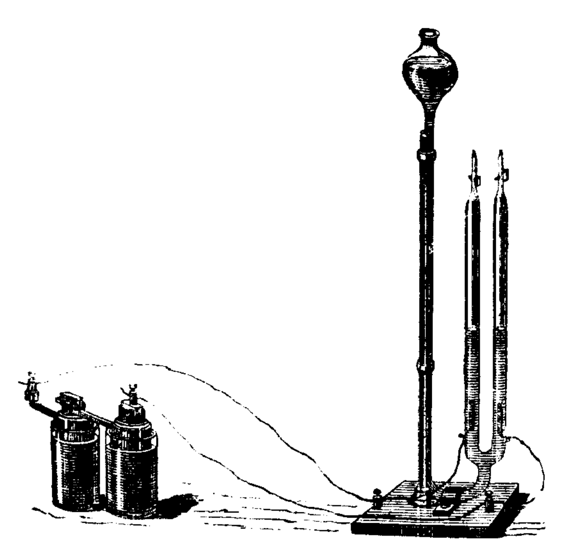
Эти выводы подтверждаются слѣдующими опытами.

1) Водный растворъ хлороводорода разлагаютъ дѣйствіемъ гальваническаго тока; выдѣляемые газы, хлоръ и водородъ, собираютъ отдѣльно. Электролизъ можно, произвести въ простомъ вольтаметрѣ (фиг. 21), или же, что еще лучше, употребляютъ приборъ *Гофманна* (фиг. 22) Двѣ цилиндрическія, снабженныя на верхнемъ концѣ кранами, трубки, соединяются нижними концами между



Фиг. 21.

собою, а также съ третьей трубкой съ воронкою, которая служитъ для наполненія прибора жидкостью. Платиновые



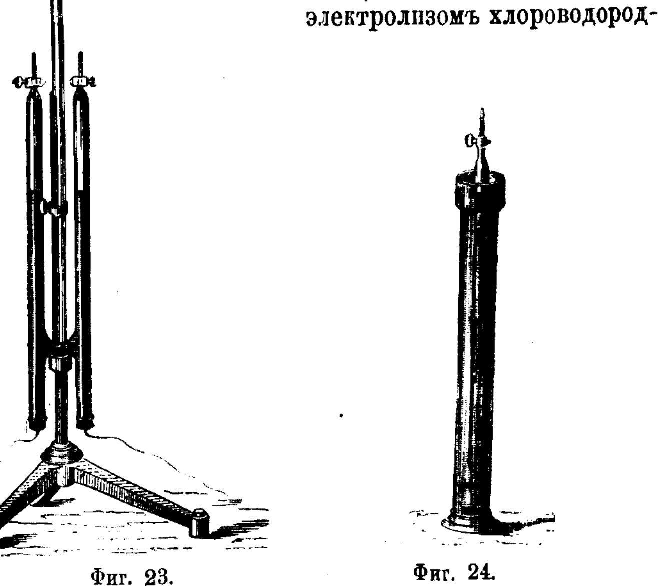
Фиг. 22.

электроды впаяны въ нижней части первыхъ двухъ трубокъ. При другомъ устройствѣ прибора Гофманна (фиг. 23), электроды вставляются помощію пробокъ. Когда выдѣляемые газы (въ данномъ случаѣ хлоръ) химически дѣйствуютъ на платину, то берутся угольные электроды. Для электролиза открываютъ краны, наполняютъ трубки крѣпкимъ растворомъ хлороводорода; затѣмъ закрываютъ краны и соединяютъ электроды съ гальванической батареей. Тогда въ обѣихъ трубкахъ мы замѣтимъ выдѣленіе и скопленіе газовъ, а именно въ *равныхъ объемахъ*. Газъ выдѣлившійся на положительномъ электродѣ по запаху, цвѣту и бѣлящимъ свойствамъ окажется хлоромъ, а другой газъ, явившійся на отрицательномъ полюсѣ, способный горѣть, будетъ водородъ.

Этотъ опытъ показываетъ, что хлороводородъ разлагается на равные объемы хлора и водорода. Обратно, что хлороводородъ образуется соединеніемъ равныхъ

объемовъ хлора и водорода, можно доказать слѣдующимъ опытомъ.

2) Стеклянную трубку, снабженную у обоихъ концовъ кранами (фиг. 24), наполняютъ равными объемами хлора и водорода. Достигается это удобнѣе всего такимъ образомъ, что газъ выдѣляемый электролизомъ хлороводород-

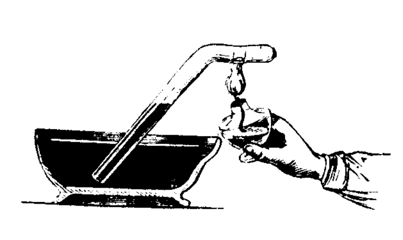


Фиг. 23. Фиг. 24.

ной кислоты и собираемый вмѣстѣ, проводятъ черезъ трубку. Наполненіе трубки смѣсью хлора и водорода требуется производить въ темнотѣ, такъ какъ въ солнечномъ или разсѣянномъ свѣтѣ газы эти соединяются (стр. 33). Затѣмъ производятъ соединеніе газовъ въ трубкѣ, направляя на нее солнечный свѣтъ, или свѣтъ получаемый сожиганіемъ магнія. Тогда трубку нижнимъ концомъ опускаютъ въ воду и открываютъ кранъ: вода быстро наполнитъ трубку, растворяя образовавшійся хлороводородъ; весь водородъ и хлоръ, соединившись въ равныхъ объемахъ, изчезли.

3) Небольшое измѣненіе этого опыта можетъ служить и для другаго весьма важнаго вывода относительно отношенія объема хлороводорода къ объемамъ его составныхъ частей. Если мы трубку наполненную равными объемами хлора и водорода, послѣ соединенія ихъ въ хлороводородъ, опустимъ нижнимъ концомъ въ ртуть и откроемъ кранъ, то мы не замѣтимъ никакого измѣненія въ объемѣ взятой газовой смѣси, хотя она превратилась въ хлороводородъ. Этимъ доказывается сдѣланный на основаніи газовыхъ плотностей выводъ (стр. 51) что равные объемы хлора и водорода образуютъ въ двое большій объемъ хлороводорода. Или, принимая объемъ водорода за единицу, мы говоримъ, *что 1 объемъ водорода соединяясь съ однимъ объемомъ хлора даетъ 2 объема хлороводорода.*

Этотъ выводъ можетъ быть подтвержденъ и слѣдующимъ опытомъ. Въ изогнутую трубку (фигура 25), наполненную ртутью, мы вводимъ газообразный хлороводородъ, а затѣмъ кусочекъ металлическаго натрія. Нагрѣвая натрій хлороводородъ разложится; хлоръ соединится съ натріемъ, а водородъ выдѣлится въ свободномъ состояніи; объемъ его составляетъ ровно половину объёма взятаго хлороводорода.



Фиг. 25.

Подобнымъ образомъ можно показать, что изъ двухъ объемовъ бромо и іодо-водорода получается 1 объемъ водорода. Далѣе, изъ плотности парообразнаго брома и іода слѣдуетъ, что количества этихъ элементовъ, связывающіяся съ однимъ объемомъ (1 частью) водорода, въ парообразномъ состояніи также наполняютъ по одному объему. Слѣдовательно *1 об. водорода и 1 об. парообразнаго брома даютъ 2 об. HBr*, и *1 об. водорода и 1 об. парообразнаго іода даютъ 2 об. HJ.*

Объемныя отношенія при взаимодѣйствіи газовъ впервые были обслѣдованы Гэ-Люссакомъ (1805—1808), который вывелъ изъ нихъ слѣдующіе два эмпирическихъ закона: 1) газы соединяются

въ простыхъ кратныхъ объемахъ, 2) объемъ происходящаго тѣла находится въ простомъ кратномъ отношеніи къ объему составныхъ частей.

Если сличить найденный Гэ-Люссакомъ фактъ, что при химическомъ соединеніи газовъ проявляются простыя объемныя отношенія, съ фактомъ найденнымъ Дальтономъ, что вѣсовыя количества соединяющихся элементовъ также находятся въ простомъ отношеніи, и если допустить атомистическое строеніе вещества,— то изъ этого слѣдуетъ, что количества газовыхъ частичекъ (молекулъ), заключающіяся въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ должны находиться въ весьма простомъ отношеніи. Самое же простое и по этому наиболѣе вѣроятное предположеніе будетъ то, что *количества молекулъ, заключающіяся въ равныхъ объемовъ всѣхъ газовъ, одинаковы* (срав. стр. 48) Эти заключенія уже были выведены Авогадро (1811 г.) и Амперомъ (1814 г.)

Изъ вышеизложеннаго явствуетъ, что количества галоидоводородовъ (а также, какъ мы увидимъ, всѣхъ сложныхъ тѣлъ), соотвѣтствующія ихъ формуламъ, занимаютъ въ газообразномъ состояніи вдвое большій объемъ, чѣмъ 1 ч. водорода или 35,4 ч. хлора. Между тѣмъ какъ удѣльные вѣса (въ газообразномъ состояніи) простыхъ тѣлъ равняются ихъ атомнымъ вѣсамъ (стр. 49), удѣльные вѣса сложныхъ тѣлъ равняются только половинѣ вѣса, выражаемаго ихъ формулою. Изъ этого слѣдуетъ, что въ равныхъ газовыхъ объемахъ сложныхъ тѣлъ находится только половина количества атомовъ или частичекъ, чѣмъ въ равномъ объемѣ простыхъ тѣлъ. Дѣйствительно, 1 объемъ H, заключающій n атомовъ H, соединяется съ 1 объемомъ хлора, заключающимъ также n атомовъ Cl; образующіяся n частичекъ HCl наполняютъ 2 объема, слѣдовательно, въ 1 объемѣ имѣется только $\frac{n}{2}$ частичекъ HCl:

$$\underset{1\ \text{объемъ}}{nH} + \underset{1\ \text{объемъ}}{nCl} = \underset{2\ \text{объема}}{nHCl}.$$

Выводъ этотъ противорѣчитъ общему положенію основанному на всѣхъ физическихъ свойствахъ газовъ (стр. 50), что *всѣ* газы, какъ простые такъ и сложные, должны заключать въ равныхъ объемахъ одинаковое число атомовъ или частичекъ. Это противорѣчіе, долгое время препятствовавшее водворенію въ химіи атомно-объемной теоріи, весьма просто разрѣшается предположеніемъ, изложен-

нымъ уже въ 1811 году италіянскимъ физикомъ *Авогадро*. Слѣдуетъ различать двоякаго рода частички: *молекулы* (molecul) или *частицы* и *атомы* или *паи*. Въ газахъ наименьшія частички суть не атомы, а молекулы, состоящія изъ нѣсколькихъ атомовъ. Что молекулы сложныхъ тѣлъ состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ—очевидно, но и простые элементы въ свободномъ состояніи образуютъ молекулы, состоящія изъ нѣсколькихъ — обыкновенно изъ двухъ атомовъ. Вышеизложенное правило (стр. 50) «что въ равныхъ газовыхъ объемахъ галоидныхъ элементовъ заключается одинаковое количество атомовъ» мы поэтому должны выразить такимъ образомъ: въ *равныхъ объемахъ всѣхъ газовъ заключается одинаковое количество молекулъ*— законъ Авогадро.

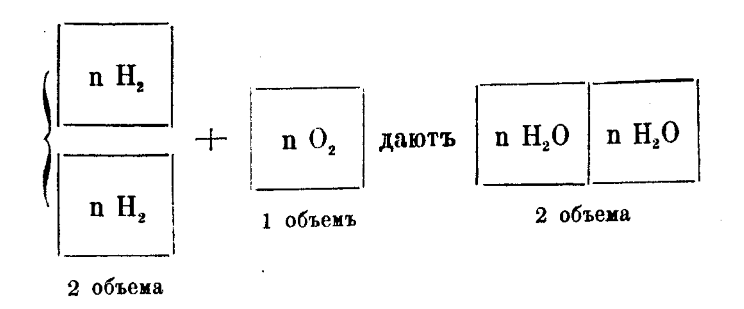
Процессъ взаимнодѣйствія водорода съ хлоромъ (и галоидами вообще) по этому слѣдуетъ выразить слѣдующимъ образомъ: молекула водорода, состоящая изъ двухъ атомовъ, дѣйствуетъ на молекулу хлора, состоящую также изъ двухъ атомовъ хлора,—отчего образуются двѣ молекулы хлороводорода:

$$H_2 + Cl_2 = HCl + HCl.$$

Тогда понятно, что хлороводородъ въ равномъ объемѣ заключаетъ столько же молекулъ, какъ и водородъ или хлоръ —что видно изъ слѣдующаго изображенія:

$n\ H_2$	+	$n\ Cl_2$	=	$n\ HCl$	$n\ HCl$
1 объемъ		1 объемъ		2 объема.	

Подобнымъ образомъ 2 объема водорода, (заключающіе 2 n молекулъ) съ 1 объемомъ кислорода (содержащимъ n молекулъ) даютъ 2 объема водянаго пара—слѣдовательно 2 n молекулъ воды, H_2O. Въ 2 n молекулахъ H_2O заключается 2 n атомовъ кислорода; по этому въ n молекулахъ кислорода содержится 2 n атомовъ кислорода— или *одна молекула кислорода состоитъ изъ двухъ атомовъ*:



Такимъ же образомъ выводится, что молекула азота состоитъ изъ двухъ атомовъ (N_2), молекула фосфора изъ 4 атомовъ (P_4), и т. д.

Странный на первый взглядъ выводъ, вытекающій изъ закона Авогадро—что элементы въ свободномъ состояніи состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, подтверждается однако весьма многими отношеніями, к. т.: существованіемъ аллотропическихъ модификацій элементовъ (см. озонъ), химическими реакціями ихъ образованія (см. перекись водорода); далѣе дѣйствіемъ ихъ въ состояніи выдѣленія. Мы видѣли (стр. 28), что кислородъ, выдѣленный изъ воды хлоромъ, дѣйствуетъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ свободный кислородъ. Подобнымъ образомъ дѣйствуютъ въ *состояніи выдѣленія* (*in statu nascendi*) и другіе элементы, преимущественно водородъ. Причина тому на основаніи вышеизложеннаго понятна. Свободные элементы (молекулы ихъ) представляютъ соединенія двухъ или нѣсколькихъ атомовъ, химическое сродство которыхъ частью уже насыщено между собою. Въ моментъ же выдѣленія изъ сложныхъ соединеній, атомы находятся въ свободномъ состояніи и поэтому должны проявлять всю свою энергію.

Все вышеизложенное можно выразить слѣдующими положеніями:

«Всѣ тѣла состоятъ изъ элементарныхъ атомовъ. Атомы соединяются между собою и образуютъ молекулы сложныхъ и простыхъ тѣлъ. Молекулы суть наименьшія частички существующія въ свободномъ состояніи. Въ равныхъ объемахъ всѣхъ газообразныхъ тѣлъ, заключается одинаковое количество молекулъ. Поэтому, молекуляр-

ные вѣса всѣхъ тѣлъ занимаютъ въ газообразномъ состоянiи равные объемы; удѣльные вѣса, слѣдовательно, находятся между собою въ томъ же отношенiи, какъ и молекулярные вѣса. Удѣльные вѣса (газовыя плотности) относятъ обыкновенно къ водороду = 1, а молекулярные вѣса къ $H_2 = 2$, поэтому удѣльные вѣса равняются половинѣ молекулярныхъ вѣсовъ. Атомные вѣса относятъ къ водороду = 1, поэтому удѣльные вѣса элементовъ, молекулы которыхъ состоятъ изъ двухъ атомовъ, равняются атомнымъ вѣсамъ:

Атомы	Мол кулы	Удѣльные вѣса
H = 1	H_2 = 2	1
Cl = 35,4	Cl_2 = 70,8	35,4
Br = 79,7	Br_2 = 159,4	79,7
J = 126,5	J_2 = 253	126,5
	HCl = 36,4	18,2
	HBr = 80,7	40,3
	HJ = 127,5	63,7
O = 16	O_2 = 32	16
	H_2O = 18	9
N = 14	N_2 = 28	14
	H_3N = 17	8,5
P = 31	P_4 = 124	62
	H_3P = 34	17

Болѣе простой и понятный способъ вывода, что молекулы элементарныхъ тѣлъ состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ слѣдующiй: Мы исходимъ изъ закона Авогадро, что въ равныхъ объемахъ всѣхъ газовъ и паровъ заключаются одинаковыя количества молекулъ. Этотъ законъ (или вѣрнѣе гипотеза) не можетъ быть математически доказанъ, какъ нельзя доказать любую коренную гипотезу. Но согласуясь со всѣми фактами и составляя основанiе механической теорiи газовъ, законъ Авогадро имѣетъ весьма высокую степень вѣроятiя. Изъ него неизбѣжно слѣдуетъ, что *молекулярные вѣса* всѣхъ тѣлъ *пропорцiональны* ихъ *газовымъ плотностямъ*. Эти газовыя плотности, отнесенныя къ водороду = 1, слѣдующiя: для HCl = 18,2, для HBr = 40,3, для HI = 63,7, и т. д. Анализъ же показываетъ, что съ 1 частью водорода соединено въ HCl 35,4 ч. хлора, въ HBr—79,7 ч. брома, въ HJ—126,5 ч. iода

(стр. 46). А такъ какъ единица вѣса принята за вѣсъ одного атома водорода, а съ нимъ въ хлороводородѣ соединено 35,4 ч. хлора, то молекула хлороводорода, содержащая по крайней мѣрѣ одинъ атомъ водорода, должна вѣсить по крайней мѣрѣ 36,4—то есть, она вдвое больше газовой плотности, равняющейся 18,2. Слѣдовательно, *молекулярные вѣса и всѣхъ другихъ тѣлъ, такъ какъ они пропорцiональны газовымъ плотностямъ, также должны быть вдвое больше газовыхъ плотностей* (отнесенныхъ къ водороду = 1). И такъ молекула водорода = 2 и состоитъ изъ двухъ атомовъ, такъ какъ вѣсъ атома водорода принятъ = 1. Молекула хлора вѣситъ 70,8 единицъ вѣса и состоитъ изъ двухъ атомовъ (Cl_2), если вѣсъ атома хлора принять = 35,4. Но было бы также возможнымъ, что вѣсъ атома хлора составляетъ только половину (или другое меньшее кратное) отъ 35,4; тогда молекула хлора состояла бы изъ 4 атомовъ (Cl_4 = 70,8, Cl принятъ = 17,7) и формула хлороводорода была бы HCl_2. Изъ газовыхъ плотностей элементовъ мы только находимъ ихъ молекулярные вѣса. Атомные вѣса мы выводимъ изъ молекулярныхъ вѣсовъ ихъ соединенiй, принимая за атомный вѣсъ *наименьшее* количество элемента, находимое анализомъ въ молекулѣ какого либо изъ его соединенiй. Такъ въ молекулѣ соединенiй хлора *никогда* не заключается *меньше* 35,4 частей. Что найденныя этимъ путемъ максимальныя величины соотвѣтствуютъ дѣйствительнымъ относительнымъ атомнымъ величинамъ, это подтверждается тождествомъ этихъ чиселъ съ атомными числами, выведенными изъ теплоемкости элементовъ. Полное же убѣжденiе въ вѣрности ихъ мы получаемъ изъ закона перiодичности, выведеннаго на основанiи этихъ чиселъ.

Если принять 1 часть водорода за единицу вѣса и объема, то 2 части водорода или одна молекула H_2 будетъ занимать два объема; поэтому говорятъ (хотя неправильно), что молекулы занимаютъ два объема, а молекулярныя формулы называютъ двухобъемными. Объемъ молекулъ и атомовъ намъ не извѣстенъ, мы только знаемъ, что въ равныхъ газовыхъ объемахъ заключается одинаковое число молекулъ.

Совокупность этихъ выводовъ и обобщенiй, лежащая въ основанiи современной химiи, составляетъ *молекулярно-атомное ученiе*. Подтверждаясь многими другими разнородными явленiями, к. т. теплоемкостью элементовъ, и объясняя вполнѣ удовлетворительнымъ образомъ всѣ количественныя отношенiя при взаимнодѣйствiи химическихъ тѣлъ,—это ученiе по справедливости называютъ теорiею (см. стр 47).

ГРУППА КИСЛОРОДА.

Къ этой группѣ принадлежатъ элементы: кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ, представляющіе полную аналогію по ихъ химическому характеру. Они соединяются съ двумя паями водорода.

I. Кислородъ.

$$O = 16. \ O_2 = 32.$$

Кислородъ (Oxygenium) есть самый распространенный на землѣ элементъ. Въ свободномъ состояніи онъ находится въ воздухѣ, въ соединеніи съ водородомъ образуетъ воду. Онъ входитъ въ составъ большинства минеральныхъ и органическихъ тѣлъ.

Онъ былъ открытъ англійскимъ химикомъ *Пристлеемъ* (1774 г.) и шведскимъ химикомъ *Шеэле* (1775 г.), но только *Лавуазье* (1774—1781) показалъ его значеніе и роль, которую онъ играетъ при процессахъ горѣнія, дыханія и окисленія.

Полученіе. Красную окись ртути, соединеніе ртути съ кислородомъ, накаливаютъ въ небольшой стеклянной ретортѣ. При этомъ она разлагается на кислородъ, выдѣляющійся въ видѣ газа, и на ртуть, собирающуюся въ горлѣ реторты въ видѣ капель:

$$HgO = Hg + O.$$

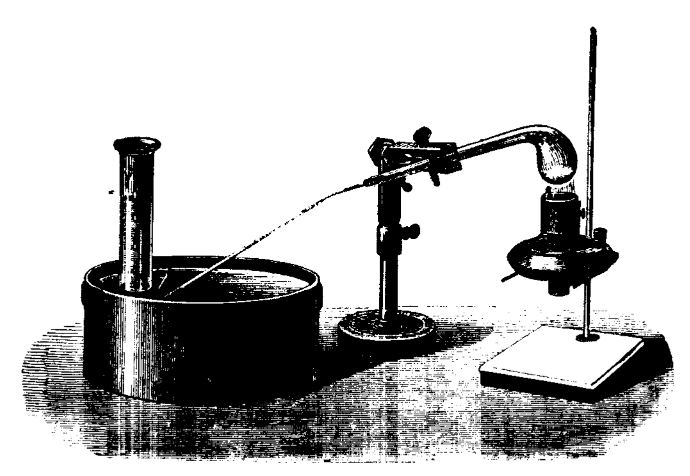
Болѣе удобный, лабораторный способъ слѣдующій. Бертолетову соль—соединеніе калія, хлора и кислорода—накаливаютъ въ стеклянной ретортѣ или колбѣ (Фигура 26), при чемъ она разлагается на хлористый калій и кислородъ:

$$KClO_3 = KCl + 3O. \text{*)}$$

*) Употребляемыя здѣсь, какъ и въ предъидущемъ, формулы выражаютъ только способъ реакціи и относительныя количества дѣйствующихъ тѣлъ; требуется имѣть въ виду, что свободные атомы не существуютъ, но что они всегда являются связанными въ молекулы. Поэтому вѣрное молекулярное уравненіе было бы:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Выдѣленіе кислорода идетъ болѣе равномѣрно и требуетъ менѣе сильнаго накаливанія, если къ измельченной бертолетовой соли примѣшать нѣкоторое количество окиси желѣза или перекиси марганца. Выдѣляющійся газъ собираютъ въ газометрѣ надъ водою.



Фиг. 26.

Весьма чистый кислородъ получаютъ, нагрѣвая двухромокаліевую соль съ сѣрною кислотою:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 3O.$$

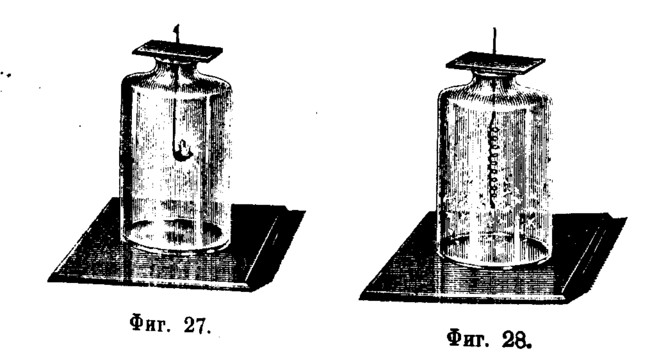
Кромѣ указанныхъ, кислородъ можетъ быть добываемъ еще многими другими способами, к. т. накаливаніемъ перекисей марганца и барія, кипяченіемъ раствора бѣлильной извести съ небольшимъ количествомъ перекиси кобальта, разложеніемъ сѣрной кислоты. Способы эти, примѣняемые въ техникѣ, будутъ разсмотрѣны впослѣдствіи.

Изъ воды кислородъ можетъ быть получаемъ при дѣйствіи хлора (стран. 27) или же при разложеніи ея гальваническимъ токомъ.

Свойства. Кислородъ есть газъ безцвѣтный, безъ запаха и вкуса. При 130° онъ сгущается давленіемъ 273 атмосферъ въ безцвѣтную жидкость, удѣльнаго вѣса 0,98

(ср. стр. 21). Удѣльный вѣсъ газообразнаго кислорода 16 (H=1) или 1,1056 (воздухъ = 1). Въ водѣ кислородъ мало растворимъ: 100 объемовъ воды при 0° растворяютъ 4,1 объема, при 15°—2,9 объема кислорода. Въ безводномъ спиртѣ кислородъ растворяется гораздо легче (28 об. въ 100 об.).

Кислородъ способенъ соединяться со всѣми элементами, за исключеніемъ лишь фтора. Когда процессъ соединенія происходитъ быстро, то обыкновенно замѣчается выдѣленіе свѣта и пламени. Горѣніе на воздухѣ обусловливается соединеніемъ горючихъ тѣлъ съ кислородомъ, котораго заключается въ воздухѣ около 23%. Въ чистомъ же кислородѣ горѣніе происходитъ гораздо энергичнѣе. Тлѣющій уголь или лучина въ кислородѣ тотчасъ загораются; сѣра и фосфоръ, зажженные на воздухѣ, горятъ въ немъ весьма яркимъ пламенемъ (фиг. 27). Даже желѣзо способно горѣть въ немъ. Для этого опыта берутъ стальную часовую пружину, прикрѣпляютъ къ нижнему концу ея кусокъ трута, зажигаютъ трутъ и опускаютъ пружину въ стклянку, наполненную кислородомъ (фиг. 28).

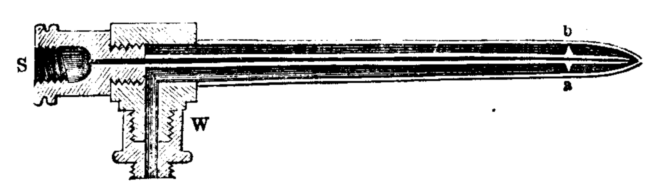


Фиг. 27. Фиг. 28.

Тогда трутъ загорается и накаливаетъ пружину, которая начинаетъ горѣть, выдѣляя весьма яркій свѣтъ; при этомъ выдѣляется столько тепла, что образовавшаяся закись-окись желѣза плавится и разлетается въ видѣ накаленныхъ шариковъ (чтобы предохранить стклянку, дно ея покрываютъ слоемъ песку). Подобное же горѣніе же-

лѣза можно производить въ пламени простой спиртовой лампочки, если въ пламя впустить струю кислорода.

Соединеніе кислорода съ водородомъ происходитъ при накаливаніи, дѣйствіемъ губчатой платины (стр. 22) и электрической искры. Продуктомъ соединенія, какъ мы уже видѣли, является вода (стр. 21). Водородъ горитъ въ кислородѣ пламенемъ, обратно кислородъ горитъ въ атмосферѣ водорода; опыты эти производятъ также какъ при хлороводородѣ (стр. 33). Если къ смѣси кислорода съ водородомъ, заключающейся въ стклянкѣ съ узкимъ отверстіемъ, поднести пламя, то происходитъ сильный взрывъ и стклянка обыкновенно разлетается въ дребезги. Для безопасности опыта, берутъ стклянку вмѣстимостью въ 4—6 унцъ и обвертываютъ ее полотномъ, удерживающимъ осколки стекла. Взрывъ бываетъ наиболѣе силенъ, если на 1 объемъ кислорода взято 2 объема водорода. Такая смѣсь называется *гремучимъ газомъ*. Кислородо-водородное пламя слабо свѣтится, но имѣетъ весьма высокую температуру; 1 ч. H и 8 ч. O отдѣляютъ 34,460 единицъ тепла, способныхъ нагрѣть 344,6 ч. воды отъ 0° до 100°. Для полученія водородо-кислороднаго пламени, служащаго для плавленія тугоплавкихъ тѣлъ, к. т. платины, употребляютъ *краны для гремучаго газа* (фигура 29), которые отдѣльно проводятъ водородъ и кислородъ,



Фиг. 29.

допуская смѣшеніе ихъ только у выхода. Если направить получаемое пламя на кусокъ извести, то послѣдняя сильно накаливается и даетъ весьма яркій свѣтъ—*друммондовъ свѣтъ*.

Процессъ соединенія кислорода съ другими тѣлами называютъ *окисленіемъ*, вслѣдствіе того, что при немъ иногда

получаются кислотныя тѣла. Если въ стклянку, гдѣ происходило горѣніе угля, фосфора, сѣры, налить воды и взболтать, то вода окраситъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. Отъ этого явленія и произошло названіе кислородъ (Oxygenium). Полагали, что кислотный характеръ всегда обусловливается кислородомъ. Мы однако же знаемъ, что существуютъ кислоты HCl, HBr, HJ, которыя не содержатъ кислорода. Кислородъ только съ нѣкоторыми элементами даетъ *кислотныя* соединенія или вѣрнѣе *окислы*, способные давать съ водою *кислоты*. Къ такимъ элементамъ принадлежатъ всѣ металлоиды. Такъ окислы сѣры, фосфора, хлора даютъ соотвѣтствующія кислоты:

$$\underset{\text{Тріокись сѣры}}{SO_3} + H_2O = \underset{\text{Сѣрная кислота}}{H_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Пятиокись фосфора}}{P_2O_5} + H_2O = \underset{\text{Метафосфорная кислота}}{2HPO_3}$$

Металлы же съ кислородомъ даютъ *окислы основные*, которые съ водою переходятъ въ *гидроокиси* или *гидраты*, имѣющіе щелочныя свойства:

$$\underset{\text{Окись калія}}{K_2O} + H_2O = \underset{\text{Гидратъ калія}}{2KOH}$$

$$\underset{\text{Окись кальція}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{Гидратъ кальція}}{Ca(HO)_2}$$

Соединеніемъ этихъ кислотныхъ окисловъ съ основными окислами и гидратами происходятъ соли.

Третіе окислы индифферентны и съ водою не даютъ соотвѣтствующихъ кислотъ ни основаній:

$$\underset{\text{Закись азота}}{N_2O} \qquad \underset{\text{Окись углерода}}{CO} \qquad \underset{\text{Перекись барія}}{BaO_2}$$

Обратный процессъ, отнятіе кислорода, называется *раскисленіемъ* или *возстановленіемъ*; онъ происходитъ часто дѣйствіемъ водорода, отнимающаго и соединяющагося съ кислородомъ. Такъ многіе окислы возстановляются водородомъ при накаливаніи:

$$\underset{\text{Окись мѣди}}{CuO} + H_2 = \underset{\text{Мѣдь}}{Cu} + H_2O$$

Тѣла, дѣйствующія подобнымъ образомъ, называются *раскисляющими*.

Озонъ. O_3.

Открытъ въ 1840 г. Шенбейномъ.

Озонъ есть особенное видоизмѣненіе кислорода, отличающееся характернымъ запахомъ и энергичностью химическаго дѣйствія, вслѣдствіе чего онъ и названъ *дѣйствующимъ кислородомъ*. Онъ образуется изъ кислорода при весьма различныхъ условіяхъ, являясь почти всегда гдѣ выдѣляется свободный кислородъ, или гдѣ кислородъ участвуетъ при реакціи. Такъ онъ образуется почти при каждомъ медленномъ окисленіи, при неполномъ сгараніи тѣлъ, при дѣйствіи электричества на кислородъ или воздухъ, при электролизѣ воды. Во всѣхъ этихъ случаяхъ никогда весь кислородъ не превращается въ озонъ, но только часть его—не больше 6 процентовъ. Для полученія озона служатъ слѣдующіе способы:

1) Въ объемистую стклянку кладутъ нѣсколько палочекъ фосфора, обливаютъ его водою такъ, чтобы онъ только частью былъ покрытъ ею, и оставляютъ стоять нѣсколько часовъ. Или же, пропускаютъ кислородъ черезъ трубку, содержащую смоченные водою куски фосфора.

2) Пропускаютъ искры электрической машины или румкорфовой спирали черезъ кислородъ. Выгоднѣе дѣйствовать на кислородъ тихимъ разрядомъ сильнаго индукціоннаго тока (приборъ Бабо или Сименса); тогда до 6% кислорода превращается въ озонъ.

3) Въ охлажденную сѣрную кислоту бросаютъ небольшими порціями порошокъ перекиси барія (или марганцово-каліевой соли) (фигура 30):

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O + O.$$

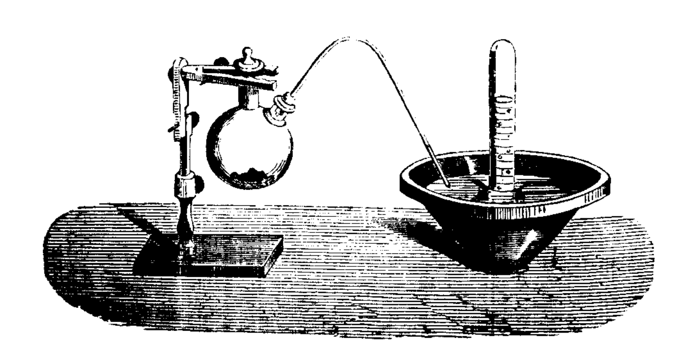
Выдѣляющійся кислородъ, весьма богатый озономъ, собираютъ надъ водою.

Свойства. Озонъ обладаетъ весьма сильнымъ характернымъ запахомъ, вызывающимъ, при продолжительномъ

вдыханіи, рвоту. При нагрѣваніи (до 230°—300°) озонъ снова превращается въ кислородъ. Въ чистой водѣ онъ нѣсколько растворяется; бóльшая же часть озона превращается водою при раствореніи въ кислородъ. Окисляющая способность его, особенно во влажномъ состояніи весьма сильна даже при обыкновенной температурѣ. Фосфоръ, сѣра, мышьякъ даютъ высшія степени ихъ окисленія; амміакъ превращается въ азотистую и азотную кислоты; серебро и свинецъ въ перекиси,—бумага, пропитанная уксусно-свинцовою солью, бурѣетъ. Изъ іодистаго калія онъ выдѣляетъ іодъ:

$$2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2.$$

Всѣ органическія вещества окисляются имъ; вслѣдствіе чего, въ приборахъ, служащихъ для полученія озона,



Фиг. 30.

каучукъ долженъ быть устраненъ. Растворы красящихъ веществъ (индиго, лакмуса) обезцвѣчиваются. Спиртовый растворъ гваяковой смолы окрашивается озономъ въ *голубой* цвѣтъ.

Для обнаруженія озона обыкновенно употребляютъ такъ называемую іодо-крахмальную бумажку: бумагу пропитываютъ растворомъ іодистаго калія и крахмальнымъ клейстеромъ. Выдѣляемый озономъ, изъ іодистаго калія, іодъ окрашиваетъ крахмальный

клейстеръ въ синій цвѣтъ. Кромѣ того употребляютъ еще бумагу, пропитанную гваяковой тинктурою, или уксусно-свинцовой солью; первая отъ озона синѣетъ, вторая бурѣетъ. Однако и другія вещества, к. т. хлоръ, бромъ, двуокись азота, азотистая кислота— окрашиваютъ іодо-крахмальную и гваяковую бумажки. Чтобы различить озонъ отъ этихъ веществъ, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: Берутъ двѣ красныя лакмусовыя бумажки, изъ которыхъ одна пропитана растворомъ іодистаго калія, и подвергаютъ ихъ дѣйствію испытуемаго газа (воздуха). Въ присутствіи озона KJ переходитъ въ ѣдкое кали, окрашивающее лакмусъ въ голубой цвѣтъ. Другая бумага служитъ для удостовѣренія въ отсутствіи амміака и другихъ щелочныхъ веществъ. Или же употребляютъ для обнаруженія озона бумагу пропитанную растворомъ закиси таллія, которая, неизмѣняясь отъ окисловъ озота, окрашивается озономъ въ бурый цвѣтъ.

Образуясь изъ чистаго кислорода, озонъ есть сгущенный кислородъ, частица котораго состоитъ изъ трехъ атомовъ:

$$\underset{\text{3 объема}}{3O_2} \text{ даютъ } \underset{\text{2 объема}}{2O_3}$$

Это доказывается слѣдующими опытами. При озонированіи кислорода его объемъ сокращается, а при накаливаніи (разложеніемъ озона) онъ снова расширяется до первоначальнаго объема. Если озонированный кислородъ привести въ прикосновеніе съ терпентиннымъ или коричнымъ масломъ, то весь озонъ поглощается и объемъ газа сокращается. Сравнивая это сокращеніе (выражающее объемъ озона), съ расширеніемъ при накаливаніи, находимъ, что оно вдвое больше послѣдняго: это значитъ, что 2 объема озона, разлагаясь, даютъ 3 объема кислорода. Изъ этого выводимъ, что удѣльный вѣсъ озона въ $1\frac{1}{2}$ раза больше кислорода, и что если частица кислорода состоитъ изъ двухъ атомовъ, то частица озона должна содержать три атома.

Этотъ выводъ подтверждается также опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса озона, по скорости его диффузіи. Онъ найденъ $= 24$ (водородъ $= 1$); слѣдовательно, частица озона $= 24 \times 2 = 48$, т. е. она состоитъ изъ трехъ атомовъ кислорода, $48 = 3 \times 16 = O_3$.

При дѣйствіи раствора іодистаго калія или ртути на озонированный кислородъ, объемъ газа не измѣняется, хотя уничтожается весь озонъ. Изъ этого заключаемъ,

что при окисленіи азонъ дѣйствуетъ только однимъ атомомъ кислорода, а остальные два атома, соединяясь, даютъ обыкновенный кислородъ, занимающій тотъ же самый объемъ:

$$\underset{1\ \text{объемъ.}}{O_3} + 2KJ = \underset{1\ \text{объемъ.}}{O_2} + K_2O + J_2.$$

Вслѣдствіе этого содержанія, озонъ называютъ также окисленнымъ кислородомъ, т. е свободный кислородъ O_2, соединенный еще съ однимъ атомомъ O. Количество озона опредѣляютъ по количеству выдѣляемаго имъ іода.

Поэтому элементарное тѣло кислородъ, въ свободномъ состояніи, существуетъ въ двухъ различныхъ состояніяхъ — *аллотропическихъ модификаціяхъ*, — въ видѣ обыкновеннаго кислорода и въ видѣ озона. Мы увидимъ впослѣдствіи, что часто тѣла одного и того же состава обладаютъ различными физическими и химическими свойствами: такія тѣла называютъ *изомерными*, а явленіе *изомеріею.* Изомерію элементарныхъ тѣлъ называютъ *аллотропіею*; она объясняется различнымъ количествомъ атомовъ въ частицѣ.

Явленія изомеріи служатъ убѣдительнымъ доводомъ атомистическаго сложенія вещества. Если при химическомъ соединеніи тѣла сливались бы взаимно, то существованіе изомерныхъ тѣлъ было бы немыслимо. Мы поэтому должны принять сопоставленіе вещественныхъ частичекъ (атомовъ), а изомерію объяснить различною группировкою атомовъ. Аллотропія подтверждаетъ выводъ, полученный изъ сличенія плотности газовъ, что молекулы элементовъ состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ.

Мы видѣли что терпентинное и коричное масла (а также и другія эфирныя масла) поглащаютъ озонъ. Они однако окисляются имъ только весьма медленно и озонъ въ нихъ находится въ особенномъ состояніи. Въ такомъ состояніи озонъ дѣйствуетъ иногда какъ свободный озонъ; въ другихъ же случаяхъ, дѣйствіе его проявляется только присутствіемъ нѣкоторыхъ другихъ веществъ, которыя называются *передателями озона*; къ нимъ относятся губчатая платина, желѣзный купоросъ, кровяные шарики. Такъ напр. старое пожелтѣвшее терпентинное масло не дѣйствуетъ на іодокрахмальную бумажку; если же прибавить къ нему немного желѣзнаго купороса, то бумажка тотчасъ синѣетъ.

Образуясь дѣйствіемъ электричества, а также, вѣроятно, при каждомъ случаѣ окисленія и горѣнія, при быстромъ испареніи воды (на градирняхъ) — озонъ почти всегда встрѣчается въ воздухѣ, преимущественно послѣ грозы; въ 100 литрахъ воздуха заключается обыкновенно 1—10 миллигр. *). Въ городахъ и заселенныхъ мѣстностяхъ его содержаніе гораздо меньше, чѣмъ въ деревняхъ среди растительности. Роль, которую онъ играетъ въ природномъ хозяйствѣ, вѣроятно, весьма важна, но мало еще обслѣдована. Онъ участвуетъ, вѣроятно, при процессахъ дыханія животныхъ и растеній, обусловливающихся дѣйствіемъ кровяныхъ шариковъ и хлорофилла, способныхъ озонировать кислородъ.

Антозонъ, разсматриваемый какъ особенное видоизмѣненіе кислорода, вѣроятно, тождественъ съ озономъ.

Соединенія кислорода съ водородомъ.

1. Вода.

$H_2O = 18$. Плотность пара $= 9$.

Вода, продуктъ соединенія водорода и кислорода, образуется при весьма многихъ реакціяхъ двойнаго разложенія, к. т. при образованіи солей изъ кислотъ и основаній (стр. 37). Образованіе ея при горѣніи (срав. фиг. 9) впервые было замѣчено *Кевендишемъ* (1781 г.). Вѣсовой составъ ея опредѣленъ былъ *Лавуазье* (1783 г.). Затѣмъ *Гэ-Люссакъ* показалъ (1805 г.), что она образуется соединеніемъ 2 объемовъ водорода и 1 объема кислорода.

Физическія свойства. Химически чистая вода получается перегонкою природной воды, въ которой почти

---

*) По изслѣдованіямъ Шэне присутствіе озона въ воздухѣ не доказано.

всегда растворены постороннія примѣси. Она является въ трехъ состояніяхъ: въ жидкомъ, твердомъ и газообразномъ. Если охлаждать воду, то она сжимается и достигаетъ при +4° Ц. наибольшей плотности—максимумъ сжатія. Одинъ кубическій сантиметръ такой воды представляетъ вѣсъ одного грамма. При дальнѣйшемъ охлажденіи, вода снова расширяется, объемъ ея увеличивается, а удѣльный вѣсъ поэтому уменьшается. Вода при 0° въ 773 раза тяжелѣе воздуха.

При дальнѣйшемъ охлажденіи, вода превращается въ ледъ. Температура затвердѣванія воды, или вѣрнѣе таянія льда, принята за 0° термометрической шкалы по Цельзіусу; вода, находящаяся въ покоѣ, можетъ быть охлаждаема значительно ниже 0°, не затвердѣвая, — температура же плавленія всѣхъ тѣлъ постоянна. При превращеніи въ ледъ происходитъ значительное расширеніе: 100 объемовъ воды при 0° даютъ 107 объемовъ льда;—уд. вѣсъ льда = 0,93. Ледъ кристаллизуется въ формахъ гексагональной системы.

Различныя тѣла для одинаковаго нагрѣванія требуютъ различныя количества тепла. Эта *теплоемкость* для воды больше, чѣмъ для всѣхъ извѣстныхъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ. Поэтому, количество тепла, требуемое для нагрѣванія одной части воды отъ 0° до 1°, принимаютъ за *единицу тепла* (calorie). Теплоемкость тѣлъ въ твердомъ состояніи всегда меньше, чѣмъ въ жидкомъ состояніи; теплоемкость льда = 0,504. Оттого то, при переходѣ жидкости въ твердое тѣло, всегда выдѣляется тепло; обратно, при переходѣ твердаго тѣла въ жидкое, поглощается тепло. *Скрытая теплота плавленія* для льда = 79 единицамъ тепла; это значитъ, что для плавленія 1 части льда требуется количество тепла, могущее нагрѣвать 1 часть воды отъ 0 до 79°.

Будучи нагрѣта, вода вскипаетъ и превращается въ паръ. Температура кипѣнія зависитъ отъ атмосфернаго давленія; въ безвоздушномъ пространствѣ вода вскипаетъ уже при 0°. Кромѣ того, температура кипѣнія жидкостей измѣняется, если въ нихъ растворены другія тѣла; температура же паровъ для всѣхъ жидкостей при данномъ давленіи постоянна. Температуру водяныхъ паровъ, при барометрическомъ давленіи 760 миллиметровъ, принимаютъ = 100° термометрической шкалы по Цельзіусу (80° по Реомюру).

Одинъ объемъ воды при 100° даетъ 1696 объемовъ пара той же температуры. Плотность водянаго пара = 0,6234 (воздухъ = 1) или = 9 (водородъ = 1). Одинъ литръ водянаго пара вѣситъ 0,8064 гр.

Испареніе воды, какъ и другихъ жидкостей, происходитъ не только при кипѣніи, но и при всѣхъ другихъ температурахъ. Сила испаренія, или *упругость пара*, обнаруживающая нѣкоторое давленіе на окружающую среду, измѣряется высотою ртутнаго столба, который она способна уравновѣсить. Упругость водяныхъ паровъ при различныхъ температурахъ выражается слѣдующею таблицею:

Температура.	Упругость.	Температура.	Упругость.
— 20 Ц.	0,39М. м.	40 Ц.	54,9 М. м.
— 10 »	2,09 »	60 »	148,8 »
0 »	4,6 »	80 »	354,6 »
+ 10 »	9,1 »	100 »	760,0 »
» 20 »	17,39 »	120 »	1491,0 »

Влажные газы поэтому занимаютъ большій объемъ, чѣмъ сухіе, и вышеприведенная таблица можетъ служить для вычисленія объема сухаго газа, по наблюдаемому объему газа, насыщеннаго водяными парами.

Для превращенія жидкости въ паръ требуется нѣкоторое количество тепла, которое израсходывается на внутреннюю и внѣшнюю работу. *Скрытое тепло испаренія воды* при 100° = 536,5 единицъ тепла; это значитъ, что для превращенія 1 части воды при 100° въ паръ, поглощается количество тепла, способное нагрѣть 536,5 частей воды отъ 0° до 1°.

Газы, выдѣляемые изъ жидкостей, вслѣдствіе испаряемости воды, всегда влажны: для высушиванія, ихъ пропускаютъ черезъ вещества, способныя поглощать и удерживать воду, к. т. сѣрная кислота, ѣдкое кали, хлористый кальцій, фосфорный ангидридъ (см. стр. 17). Твердыя вещества также способны притягивать влагу; такія

тѣла называются *гигроскопическими*; высушиванiе ихъ производятъ или нагрѣванiемъ, или оставляя ихъ стоять въ закрытыхъ сосудахъ надъ сѣрною кислотою (*въ эксикаторахъ*).

Природныя воды. Вода растворяетъ многiя тѣла, твердыя, жидкiя и газообразныя, вслѣдствiе чего природная вода всегда содержитъ постороннiя примѣси. Самая чистая природная вода дождевая, заключаетъ по объему около 3 процентовъ газовъ (кислородъ, азотъ, угольный ангидридъ) и незначительныя количества твердыхъ веществъ (амміачныя соли азотной и азотистой кислотъ). Если нагрѣть постоявшую на воздухѣ воду, то газы выдѣляются въ видѣ пузырьковъ.

Рѣчная и ключевая вода содержитъ большее или меньшее количество минеральныхъ примѣсей (на 10,000 частей воды отъ 1—20 частей). Въ ключевой водѣ заключается обыкновенно углекислый газъ, придающiй ей освѣжающiй вкусъ. Вода, содержащая много извести или гипсу, называется *жесткою*, въ отличiе отъ *мягкой* воды, которая не содержитъ этихъ примѣсей. При кипяченiи жесткой воды большая часть извести отлагается въ видѣ накипнаго камня.

Ключевая вода, содержащая значительныя количества солей, или славящаяся своими цѣлебными свойствами, называется *минеральною*; различаютъ между ними соленыя, горькiя, щелочныя, желѣзныя, сѣрныя, iодныя, газовыя и теплыя (термы) воды.

Морская вода содержитъ около 3,5% солей, между ними главнымъ образомъ хлористый натрiй (до 2,7%).

Для очищенiя природной воды, ее отдѣляютъ отъ механическихъ примѣсей процѣживанiемъ и перегоняютъ въ перегонныхъ аппаратахъ различнаго устройства (*дестиллированная вода*).

Растворы. Взаимное раствореніе тѣлъ сопровождается явленiями, показывающими, что растворы не суть простыя механическiя смѣси. Такъ, при растворенiи всегда замѣчается поглощенiе или выдѣленiе тепла. Раствори-

мость твердыхъ и жидкихъ тѣлъ обыкновенно возрастаетъ съ температурою, — для газовъ она бываетъ обратна. Обыкновенно количество растворенпаго газа пропорцiонально атмосферному давленiю; но другiе газы, весьма легко растворимые въ водѣ (к. т. галоидо-водороды и амміакъ) не слѣдуютъ этому правилу. Такiе газы при кипѣнiи жидкости обыкновенно не выдѣляются сполна, но перегоняются въ растворахъ опредѣленнаго состава (стр. 36). При растворенiи этихъ газовъ выдѣляется значительное количество тепла, какъ при химическихъ соединенiяхъ. Далѣе, при растворенiи твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, всегда замѣчается сокращенiе объема — *сжатiе*; объемъ смѣси всегда меньше суммы объемовъ составныхъ частей. Всѣ эти явленiя заставляютъ принять нѣкоторое сродство между взаимнорастворяющимися тѣлами. Поэтому растворы и называютъ *неопредѣленными соединенiями*, въ различiе отъ *соединенiй опредѣленныхъ*, которыя происходятъ только въ пайныхъ отношенiяхъ. Обыкновенно принимаютъ, что только опредѣленныя соединенiя суть настоящiя химическiя. Это подтверждается между прочимъ тѣмъ, что и въ растворахъ существуютъ опредѣленныя соединенiя твердыхъ тѣлъ съ водою. Такiя соединенiя кристаллизуются обыкновенно при испаренiи раствора неизмѣненными; связанная въ нихъ вода называется *кристаллизацiонною водою*. Провести рѣзкую границу между опредѣленными и неопредѣленными соединенiями однако невозможно. Современная химiя почти исключительно занимается только изслѣдованiемъ опредѣленныхъ соединенiй.

Химическiя свойства. Вода, по химическому характеру, есть среднее тѣло, не имѣя ни кислотныхъ, ни щелочныхъ свойствъ. Образуясь при многихъ реакцiяхъ обмѣннаго разложенiя, к. т. при образованiи солей изъ кислотъ и основанiй, она съ кислотными окислами даетъ кислоты, а съ основными окислами щелочи или гидраты (стр. 64).

Хотя сродство кислорода къ водороду весьма сильное, однако вода можетъ быть разлагаема многими тѣлами.

Нѣкоторые металлы, к. т. калій, натрій, кальцій, легко разлагають ее уже на холоду:

$$2H_2O + K_2 = 2KOH + H_2.$$

Другіе металлы разлагають воду только при болѣе высокихъ температурахъ. Если пропускать водяные пары черезъ желѣзо, накаленное до краснаго каленія (стр. 16), то выдѣляется водородъ и образуется окиселъ желѣза, называемый закисью-окисью желѣза:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

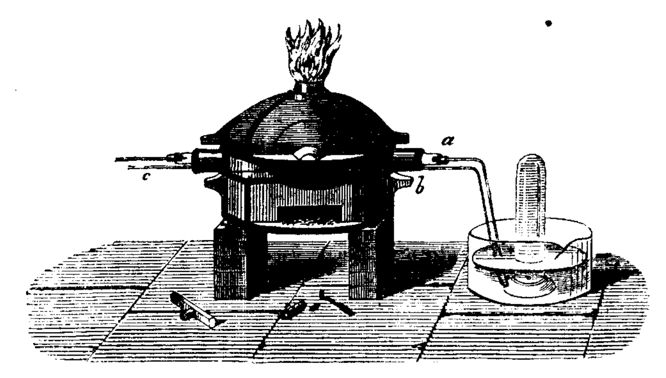
Хлоръ способенъ разлагать воду при дѣйствіи солнечнаго свѣта (стр. 27). Разложеніе бываетъ болѣе полное, если смѣсь водяныхъ паровъ и хлора пропускать черезъ накаленную трубку:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Если воду подвергать дѣйствію гальваническаго тока, то на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется водородъ, а на положительномъ кислородъ; выдѣляющійся кислородъ содержитъ немного озона.

Весьма интересно дѣйствіе высокой температуры на воду. Если сплавленную платину влить въ холодную воду, то замѣчается выдѣленіе пузырьковъ газа, состоящихъ изъ гремучаго газа. Подобное разложеніе воды происходитъ при пропусканіи ея паровъ черезъ раскаленныя трубки. Изслѣдованія *Девиля* показали, что разложеніе воды начинается при 1200°, что оно возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, и что при 2500° оно бываетъ полное. Такое частное, возрастающее съ температурою разложеніе, называютъ *диссоціаціею*. Явленія диссоціаціи воды выводятся изъ слѣдующаго опыта. Глиняная, пористая (немуравленная) трубка *a* окружена болѣе широкою фарфоровою трубкою, которую накаливаютъ въ печи (фиг. 31). Черезъ внутреннюю трубку пропускаютъ струю водянаго пара. Вода частью разлагается; болѣе легкій водородъ скорѣе просачивается черезъ пористую трубку, чѣмъ кислородъ, переходитъ въ широкую фар-

форовую трубку и выдѣляется черезъ газоотводную трубку *b*. Кислородъ большею частью прямо отводится изъ внутренней трубки, но часть его диффундируетъ вмѣстѣ съ водородомъ, соединяясь съ нимъ снова при охлажденіи. Для устраненія этого обстоятельства, чтобы достигать болѣе полнаго разложенія воды, черезъ широкую трубку пропускаютъ струю угольнаго газа который увлекаетъ съ собою водородъ. Угольный газъ поглощается растворомъ ѣдкаго натра, а въ цилиндрѣ собирается



Фиг. 31.

чистый гремучій газъ. Количество собираемаго газа увеличивается съ температурою. Пористую, глиняную трубку удобно замѣнить платиновою, черезъ которую просачивается только водородъ (стр. 20).

Подобному частному разложенію подлежатъ многія соединенія, к. т. озонъ, нашатырь, пятихлористый фосфоръ, угольный ангидридъ, которые дѣйствіемъ жара разлагаются на болѣе простыя частицы.

Явленіе диссоціаціи объясняется механической теоріей газовъ и тепла. По этой теоріи не только газообразныя частицы находятся въ постоянномъ прямолинейномъ движеніи, отталкиваясь между собою подобно эластическимъ шарикамъ—но и атомы, составляющіе частицу, также имѣютъ своего рода теплотное движеніе. Съ повышеніемъ температуры, движеніе частицъ, какъ и составляющихъ ихъ атомовъ, увеличивается, слѣдовательно понятно, что при нѣкоторой энергіи движенія, химическое сродство пре-

одолѣвается и связанные взаимно атомы разъединяются. Далѣе не всѣ частицы газа при опредѣленной температурѣ имѣютъ одинаковую живую силу; нѣкоторыя движутся скорѣе, другія медленнѣе, первыя выше нагрѣты, чѣмъ послѣднія. Только сумма живыхъ силъ всѣхъ частицъ при каждой температурѣ составляетъ величину постоянную. Разложенію поэтому подвергаются только болѣе нагрѣтыя частицы, а число ихъ возрастаетъ съ нагрѣваніемъ. Оттого то диссоціація происходитъ только постепенно и увеличивается съ температурою.

На основаніи диссоціаціи объясняются многія явленія, считавшіяся загадочными, к. т. вліяніе массы при химическихъ реакціяхъ. Мы видѣли, что накаленное желѣзо разлагаетъ воду, выдѣляя водородъ (стр. 74); если же пропускать водородъ черезъ накаленные окислы желѣза, то происходитъ обратное явленіе: окиселъ желѣза возстановляется и образуется вода:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O.$$

Въ первомъ случаѣ дѣйствуетъ избытокъ воды; нѣкоторыя частицы ея диссоціируются; кислородъ соединяется съ желѣзомъ, а водородъ уносится избыткомъ водяныхъ паровъ. Во второмъ случаѣ водородъ постепенно соединяется съ кислородомъ окисла желѣза, а избытокъ его, увлекая частицы образовавшейся воды, устраняетъ ихъ отъ дѣйствія на возстановленное Fe. При взаимнодѣйствіи же въ закрытомъ пространствѣ для каждой температуры должно явиться опредѣленное состояніе равновѣсія, гдѣ опредѣленныя количества Fe_3O_4, Fe, H_2O и H_2 существуютъ одновременно.

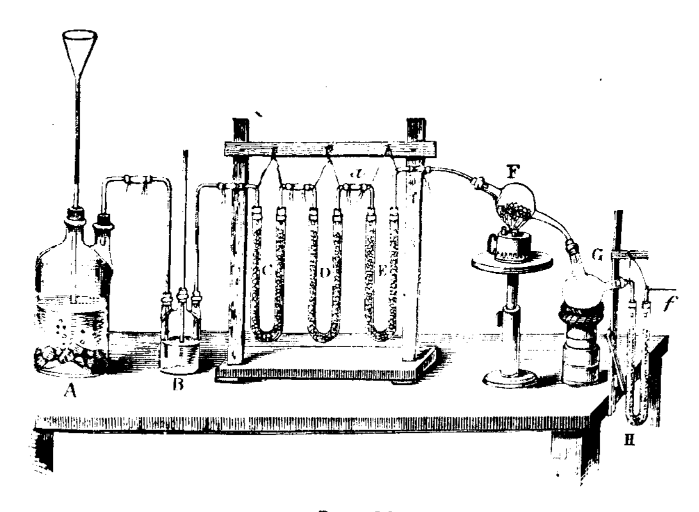
Количественный составъ воды.

Опредѣленіе процентнаго состава воды лучше всего производится синтезомъ ея при дѣйствіи водорода на окись мѣди:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Опредѣленный вѣсъ окиси мѣди (содержащій опредѣленное количество кислорода) возстановляютъ при накаливаніи чистымъ, сухимъ водородомъ и взвѣшиваютъ количество образовавшейся воды. Операція производится

въ приборѣ, изображенномъ на фиг. 32. Водородъ, выдѣляемый въ стклянкѣ *A*, очищается въ стклянкѣ *B* и высушивается въ трубкахъ *C*, *D*, *E*. Шарикъ *F* содержитъ взвѣшенное количество окиси мѣди и нагрѣвается лампочкою. Образовавшаяся вода собирается въ шарѣ *G*, а послѣдніе слѣды влаги удерживаются трубкою *H*, на-



Фиг. 32.

полненною хлористымъ кальціемъ (см. стр. 17). По окончаніи опыта взвѣшиваютъ шарикъ *F*; убыль выразитъ количество соединившагося съ водородомъ кислорода. Увеличеніе вѣса трубокъ *G* и *H* дастъ намъ количество образовавшейся воды. Получаемая разность покажетъ количество водорода, соединившагося съ кислородомъ. Такимъ образомъ находятъ, что въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды заключается:

11,11	частей	водорода
88,89	»	кислорода
100,00	частей	воды;

или 1 ч. водорода и 8 ч. кислорода даютъ 9 частей воды.

Частичная формула воды. Атомный вѣсъ кислорода.

Если частица воды состоитъ изъ 1 атома водорода и 1 атома кислорода, то частичная формула воды будетъ HO, а атомный вѣсъ кислорода = 8. Однако такое предположеніе ни чѣмъ не доказывается. Быть можетъ составъ воды выражается формулою HO_2, тогда атомный вѣсъ кислорода будетъ = 4; при формулѣ H_2O, атомный вѣсъ кислорода будетъ = 16 и т. д. (см. стр. 48). Анализъ тутъ ничего не рѣшаетъ.

Для опредѣленія истинной величины молекулы воды, а слѣдовательно количества атомовъ въ водѣ, мы должны обратиться къ соображеніямъ, изложеннымъ на стр. 49—59.

Въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое число молекулъ; молекулярные вѣса поэтому находятся въ томъ же отношеніи, какъ и газовыя плотности, они вдвое больше послѣднихъ, отнесенныхъ къ водороду = 1. Плотность водянаго пара = 9 (стр. 71); слѣдовательно молекулярный вѣсъ воды = 18 (срав. стр. 58). Анализъ же показываетъ, что въ 18 вѣс. частяхъ заключается 2 вѣс. части водорода (2 атома) и 16 вѣс. частей кислорода. Поэтому молекула воды заключаетъ не менѣе и не больше чѣмъ *2 атома водорода*. Что соединенныя съ послѣдними 16 вѣс. частей кислорода соотвѣтствуютъ *одному* атому (что атомный вѣсъ кислорода не = 8; въ какомъ случаѣ молекулярная формула воды была бы H_2O_2), это выводится изъ того, что въ молекулярныхъ вѣсахъ безчисленнаго множества кислородныхъ соединеній никогда не найдено анализомъ менѣе 16 ч. кислорода (см. стр. 59). Поэтому *молекулярная формула воды* $H_2O = 18$.

Плотность кислорода = 16 (H = 1); молекулярный вѣсъ его по этому = 32; слѣдовательно *молекула кислорода состоитъ изъ двухъ атомовъ* $O_2 = 32$.

Установивъ такимъ образомъ частичную формулу воды и атомный вѣсъ кислорода, мы дѣлаемъ слѣдующія заключенія:

1) 16 частей кислорода занимаютъ такой же объемъ какъ 1 часть по вѣсу водорода, а такъ какъ 16 ч. кислорода соединяются съ 2-мя ч. водорода, то для образованія воды *1 объемъ кислорода* долженъ соединяться съ *2-мя объемами водорода.*

2) Въ равныхъ газовыхъ объемахъ заключается одинаковое число молекулъ: n молекулъ кислорода (O_2) соединяются по этому съ 2n молекулами водорода (H_2) и даютъ 2n молекулъ воды—слѣдовательно 2 объема водянаго пара:

$$\underset{\text{2 объем.}}{2nH_2} + \underset{\text{1 объем.}}{nO_2} = \underset{\text{2 объем.}}{2nH_2O}$$

По этому 2 *объема водорода* и 1 *объемъ кислорода* при соединеніи *сгущаются* въ 2 *объема водянаго пара.*

Этотъ самый выводъ вытекаетъ также изъ плотности водянаго пара. Такъ какъ 1 объемъ водянаго пара вѣситъ 9, а 2 вѣс. части водорода съ 16 вѣс. частями кислорода даютъ 18 в. ч. воды, то это количество воды въ парообразномъ состояніи должно наполнять 2 объема. Обратно этими объемными отношеніями доказывается, что молекула кислорода состоитъ изъ 2 атомовъ (ср. стр. 57).

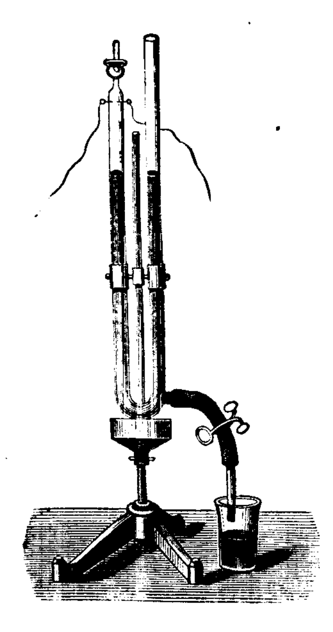
Эти выводы подтверждаются слѣдующими опытами:

1) Разлагаютъ воду гальваническимъ токомъ въ вольтаметрѣ или въ приборѣ Гофманна (см. стр. 51). Тогда мы находимъ, что объемъ выдѣлившагося водорода вдвое больше объема кислорода.

Это самое можно показать и синтезомъ воды. Берутъ *эвдіометръ*, т. е. стеклянную трубку, раздѣленную по емкости (см. воздухъ), вводятъ къ него 1 объемъ кислорода и 2 объема водорода, и пропускаютъ черезъ смѣсь электрическую искру (для чего въ верхнемъ концѣ трубки впаяны двѣ платиновыя проволоки). Тогда кислородъ и водородъ соединятся, образуя нѣкоторое количество воды; весь газъ изчезнетъ, и трубка наполнится ртутью.

Вмѣсто эвдіометра при этомъ опытѣ (какъ и при многихъ другихъ) весьма удобно примѣнять слѣдующій приборъ (фигура 33), состоящій изъ U-образной стеклянной трубки, одна вѣтвь которой открыта и снабжена боковою

проводнеою трубкою. Другая вѣтвь трубки представляетъ эвдіометръ; она раздѣлена на кубическіе сантиметры, заключаетъ въ верхнемъ концѣ двѣ впаянныя платиновыя проволоки и снабжена краномъ, служащимъ для выпусканія и испытанія газовъ. Для произведенія опыта трубку наполняютъ до крана ртутью и вводятъ въ эвдіометрическую вѣтвь 1 об. кислорода и 2 об. водорода. Боковая трубка служитъ для выпусканія ртути; уравновѣшивая этимъ внутреннее давленіе газа съ атмосфернымъ, мы имѣемъ возможность измѣрять газъ при одинаковомъ давленіи.



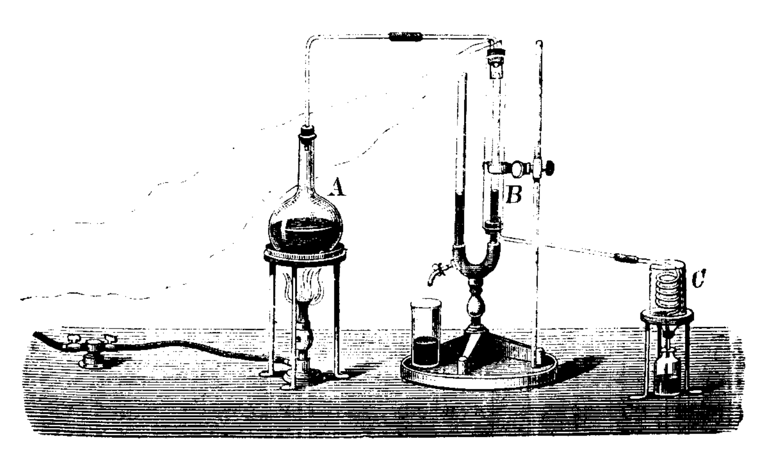
Фиг. 33.

2) Чтобы опредѣлить объемъ паровъ воды, образовавшейся послѣ пропусканія электрической искры, требуется перевести ее нагрѣваніемъ въ паръ. Служащій для этого приборъ (фигура 34) въ сущности тождественъ съ приборомъ, изображеннымъ на фигурѣ 33. Эвдіометрическая вѣтвь U-образной трубки вверху запаяна и окружена болѣе широкою стеклянною трубкою, черезъ которую пропускаютъ пары жидкости, кипящей выше 100° (к. т. анилина). Жидкость кипятится въ колбѣ A; пары ея проходятъ черезъ широкую трубку, нагрѣвая воду въ эвдіометрической трубкѣ до испаренія, и сгущаются змѣевикомъ. Употребляемую смѣсь водорода и кислорода предварительно нагрѣваютъ до той же температуры и отсчитываютъ объемъ ея; затѣмъ производятъ взрывъ и измѣряютъ объемъ образовавшагося водянаго пара. Тогда мы найдемъ, что объемъ водянаго пара составляетъ ровно $^2/_3$ взятаго объема газовой смѣси—что, по этому, 3 объема гремучаго газа дали 2 объема водяныхъ паровъ.

Зная удѣльный вѣсъ водорода и кислорода и объемныя пропорціи, по которымъ они соединяются, мы легко можемъ вычислить процентный составъ воды:

1 объемъ	кислорода	вѣситъ	16	вѣс. ч.
2 »	водорода	»	2	»
Вѣсъ образовавшейся воды			18	»

Слѣдовательно, 18 частей воды содержатъ 16 частей



Фиг. 34.

кислорода и 2 части водорода, или въ 100 частяхъ воды заключается 88,88 кислорода и 11,11 водорода.

2. Перекись водорода.

$$H_2O_2 = 34.$$

Кромѣ воды извѣстно еще другое соединеніе водорода съ кислородомъ, называемое перекисью водорода. Оно образуется при разложеніи перекисей нѣкоторыхъ металловъ (к. т. калія, барія, кальція) разведенными кислота-

ми. Для полученія перекиси водорода, обыкновенно перекись барія разлагаютъ соляною кислотою:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Перекись барія, или лучше гидратъ перекиси барія (см. барій), размѣшанный водою, бросаютъ небольшими порціями въ охлажденную соляную кислоту, разведенную тремя объемами воды. Въ растворѣ тогда имѣется перекись водорода и хлористый барій. Для выдѣленія послѣдней соли, прибавляютъ растворъ сѣрно-серебряной соли; тогда обмѣннымъ разложеніемъ образуются хлористое серебро и сѣрно- баріевая соль, тѣла нерастворимыя въ водѣ:

$$BaCl_2 + Ag_2SO_4 = BaSO_4 + 2AgCl.$$

Жидкость, содержащую H_2O_2, отцѣживаютъ отъ осадка и сгущаютъ подъ воздушнымъ нососомъ.

Перекись барія можно также разлагать угольнымъ ангидридомъ, пропуская этотъ газъ черезъ воду, въ которой размѣшана перекись:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Образовавшуюся нерастворимую углебаріевую соль отцѣживаютъ и сгущаютъ растворъ.

Удобнѣе же всего перекись водорода приготовляютъ такимъ образомъ, что свѣже приготовленный сырой гидратъ перекиси барія (см. барій) вносятъ въ холодную. разведенную сѣрную кислоту. Реакція происходитъ по уравненію:

$$BaO_2.H_2O + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2 + H_2O.$$

Когда сѣрная кислота почти что насыщена, растворъ отцѣживаютъ и осаждаютъ въ фильтратѣ небольшое количество свободной сѣрной кислоты, прибавляя осторожно разведенной баритовой воды; тогда снова процѣживаютъ и сгущаютъ растворъ. Продажный сухой гидратъ перекиси барія нельзя примѣнить.

Кромѣ указаннаго разложенія перекисей, водородная перекись образуется еще, хотя въ незначительномъ количествѣ, при многихъ реакціяхъ медленнаго окисленія, при которыхъ замѣчается также образованіе озона. Такое одновременное образованіе пере-

киси водорода и озона объясняется до нѣкоторой степени ихъ составомъ. Частица кислорода разлагается при реакціяхъ окисленія на два атома кислорода; одинъ изъ нихъ соединяется съ водою, а другой съ частицею кислорода образуя озонъ:

$$O_2 + H_2O + O_2 = H_2O_2 + O_3$$

При окисленіи фосфора, въ присутствіи воды, воздухъ насыщается озономъ, а въ водѣ проявляется перекись водорода. Если въ объемистую стклянку влить нѣсколько воды и эфиру, и погружать въ нее накаленную платиновую спираль, то пары эфира медленно сгараютъ; въ воздухѣ получается озонъ, а въ водѣ перекись водорода. Если взбалтывать цинковыя опилки и амальгаму цинка съ водою, то въ отцѣженной водѣ весьма ясно обнаруживается присутствіе перекиси водорода. Получаемый электролизомъ воды кислородъ содержитъ озонъ, а въ водѣ заключается нѣкоторое количество перекиси. Дождевая вода почти всегда содержитъ перекись, образуемую вѣроятно дѣйствіемъ солнечнаго свѣта.

Перекись водорода, обезвоженная по возможности подъ воздушнымъ насосомъ, представляетъ густую жидкость, удѣльнаго вѣса 1,452, которая при —30° не застываетъ; изъ разведенныхъ растворовъ вымерзаетъ чистый ледъ. Она имѣетъ горькій, вяжущій вкусъ, испаряется въ безвоздушномъ пространствѣ и легко растворяется въ водѣ и эфирѣ. Въ сгущенномъ чистомъ растворѣ она весьма непостоянна, въ подкисленномъ же растворѣ сохраняется дольше. Разложеніе перекиси на кислородъ и воду происходитъ уже при средней температурѣ и ускоряется нагрѣваніемъ, доходя даже до взрыва.

Вслѣдствіе такой легкой разлагаемости, перекись водорода дѣйствуетъ сильно окисляющимъ образомъ на весьма многія тѣла, которыя свободнымъ кислородомъ не измѣняются. Такъ селенъ, хромъ, мышьякъ превращаются въ соотвѣтствующія высшія кислоты; сѣрнистые металлы переходятъ въ соли сѣрной кислоты (PbS даетъ $PbSO_4$). Изъ уксусно-свинцовой соли выдѣляется бурая перекись свинца. Органическія красящія вещества отъ дѣйствія перекиси водорода обезцвѣчиваются, ткани разрушаются. На іодистый калій перекись водорода прямо дѣйствуетъ только весьма медленно; но если прибавить къ раствору его немного желѣзнаго купороса, то тотчасъ выдѣляется іодъ, окрашивающій крахмальный клейстеръ въ синій цвѣтъ. При всѣхъ этихъ реакціяхъ перекись

*

водорода дѣйствуетъ подобно озону. Въ обоихъ этихъ тѣлахъ одинъ атомъ кислородасвязанъ весьма слабо и поэтому легко передается такимъ тѣламъ, которыя имѣютъ къ нему болѣе сильное сродство. Что свободный кислородъ дѣйствуетъ менѣе энергичнымъ образомъ, объясняется тѣмъ, что частица его состоитъ изъ двухъ атомовъ, связанныхъ между собою болѣе прочно, чѣмъ кислородъ въ озонѣ и въ перекиси водорода (сравн. дѣйствіе элементовъ въ состояніи ихъ выдѣленія—стр. 57).

Многія тѣла, непрочныя высшія степени окисленія металловъ, разлагаютъ перекись водорода, съ выдѣленіемъ кислорода, отдавая при этомъ также свой собственный кислородъ, — они поэтому **возстановляются** перекисью водорода. Такимъ образомъ дѣйствуютъ водная окись платины, окиси серебра и ртути:

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2.$$

Перекись свинца переходитъ въ окись свинца:

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2.$$

Красный растворъ марганцовокаліевой соли $KMnO_4$ обезцвѣчивается и переходитъ въ соль закиси марганца (сраф. марганцово-каліевую соль). Хромовая кислота, въ кисломъ растворѣ, раскисляется въ окись хрома:

$$2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_3 + H_2O + 2O_2.$$

Подобнымъ образомъ дѣйствуетъ и озонъ:

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2_2.O$$

Всѣ эти реакціи слѣдуетъ объяснить тѣмъ, что атомы кислорода (какъ и другихъ элементовъ) имѣютъ между собою нѣкоторое сродство: потому, непрочно связанные съ другими элементами, кислородные атомы отдѣляются отъ нихъ и, соединяясь между собою, образуютъ частицы свободнаго кислорода O_2. Эти химическія реакціи, такимъ образомъ, подтверждаютъ выводъ, полученный на основаніи сличенія удѣльныхъ вѣсовъ газовъ, что свободные элементы состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ.

Наконецъ нѣкоторыя тѣла, преимущественно въ мелко-

раздробленномъ видѣ, разлагаютъ перекись водорода, не претерпѣвая сами никакого измѣненія. Такія тѣла суть платина, серебро, золото, перекись марганца, уголь. Подобныя явленія, при которыхъ одно изъ дѣйствующихъ тѣлъ по видимому не измѣняется, называютъ *каталитическими*. Во многихъ случаяхъ, они объясняются промежуточнымъ образованіемъ другихъ соединеній. Такъ при дѣйствіи серебра и золота на перекись водорода, можно допустить предварительное превращеніе металловъ въ окислы, разлагающіеся затѣмъ съ перекисью водорода указаннымъ образомъ.

Реакціи перекиси водорода. Іодистый калій разлагается перекисью водорода весьма медленно; въ присутствіи же желѣзнаго купороса, тотчасъ выдѣляется іодъ. Синее окрашиваніе гваяковой тинктуры и обезцвѣчиваніе индиго также ускоряются желѣзнымъ купоросомъ. Самая характерная реакція для перекиси водорода слѣдующая: Къ раствору хромовой кислоты приливаютъ эфиръ и немного перекиси водорода и взбалтываютъ: тогда эфиръ окрашивается въ темно-синій цвѣтъ (срав. хромовую кислоту).

Количественнымъ образомъ перекись водорода опредѣляютъ помощію титрованнаго раствора марганцово-каліевой соли, прибавляя его къ подкисленному сѣрной кислотою раствору перекиси до появленія краснаго оттѣнка (ср. марганцовокаліевую соль).

Перекись водорода заключается въ воздухѣ и весьма часто можетъ быть обнаружена въ дождѣ, въ росѣ и въ снѣгѣ. Для количественнаго ея опредѣленія въ этихъ атмосферныхъ осадкахъ нельзя примѣнить марганцовокаліевой соли, потому что послѣдняя разлагается многими другими, находящимися въ воздухѣ тѣлами, к. т. органической пылью. По этому употребляютъ растворъ іодистаго калія; прибавляютъ къ нему измѣренное количество дождя или снѣга, взбалтываютъ и даютъ постоять 5—6 часовъ. Выдѣленный іодъ ($H_2O_2 + 2KJ = 2KOH + J_2$) опредѣляютъ колориметрическимъ образомъ (Шэне).

Анализъ перекиси водорода показываетъ, что въ ней на 1 часть водорода заключается 16 частей кислорода Слѣдовательно простѣйшая эмпирическая формула ея будетъ НО. Однако нелетучесть ея и вышеуказанныя химическія реакціи заставляютъ предполагать, что частица

перекиси болѣе сложна и выражается формулою H_2O_2. Принимаютъ что она состоитъ изъ двухъ, связанныхъ между собою группъ OH, которыя называютъ *водянымъ остаткомъ*—группа остающаяся отъ воды, если отнять отъ послѣдней одинъ атомъ водорода.

3. Сѣра.

$S = 32$. $S_2 = 64$ (выше 1000°). $S_6 = 192$ (при 500°).

Сѣра, какъ въ свободномъ состоянiи, такъ и въ соединенiяхъ ея довольно распространена въ природѣ. Самородная сѣра встрѣчается въ вулканическихъ мѣстностяхъ и образуетъ значительные залежи въ Италiи и особенно въ Сицилiи, гдѣ она перемѣшана съ известнякомъ, мергелемъ и гипсомъ. Соединенiя сѣры съ металлами называются колчеданами или блесками. Въ соединенiи съ кислородомъ и известью сѣра, въ видѣ сѣрнокальцiевой соли, образуетъ гипсъ. Далѣе она находится во многихъ органическихъ соединенiяхъ.

Для добыванiя сѣры, ископаемый сырой матерiалъ (въ Сицилiи) выплавляютъ въ кучахъ, покрытыхъ дерномъ, или же перегоняютъ въ глиняныхъ сосудахъ. Для очищенiя полученной такимъ образомъ *комковой сѣры*, ее вторично перегоняютъ на заводахъ, въ чугунныхъ ретортахъ; пары сѣры сгущаются въ жидкость, которую отливаютъ въ формы. Вторично перегнанная сѣра называется *литрованною*, а отлитая въ палочки *черенковою*. Когда охлажденiе сѣрныхъ паровъ происходитъ быстро, что достигаютъ впуская пары въ камеру черезъ которую проходитъ токъ холоднаго воздуха, то сѣра сгущается въ видѣ мелкаго порошка, называемаго *сѣрнымъ цвѣтомъ*.

Свободная сѣра образуетъ нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненiй (см. стр. 68.

1) *Обыкновенная* или *ромбическая сѣра* встрѣчается въ природѣ окристаллизованною въ ромбическiе октаэдры и представляетъ желтое, твердое, весьма хрупкое тѣло, которое при натиранiи принимаетъ отрицательное электричество. Удѣльный вѣсъ ея=2,05. Она трудно растворяется въ спиртѣ и эфирѣ, довольно легко въ углеводородахъ. Лучшими растворителями ея служатъ хлористая сѣра

S_2Cl_2 и сѣроуглеродъ CS_2 (100 ч. послѣдняго растворяютъ при 22° 46 ч. сѣры). При медленномъ испаренiи этихъ растворовъ, сѣра кристаллизуется въ прозрачныхъ, восковидныхъ ромбическихъ октаэдрахъ, въ какихъ встрѣчается и самородная сѣра. Она плавится при 111°,5 и образуетъ при 120° желтоватую подвижную жидкость, которая при дальнѣйшемъ нагрѣванiи бурѣетъ и густѣетъ, а при 250° становится столь вязкою, что не выливается. Около 300° она снова дѣлается жидкою и закипаетъ при 447°, превращаясь въ оранжевый паръ.

2) *Призматическая или одноклиномерная сѣра.* Если сплавленную сѣру медленно охладить, то она затвердѣваетъ около 100° и кристаллизуется косыми призмами одноклиномерной системы. Сѣра поэтому *диморфна.* Въ этомъ *призматическомъ видоизмѣненiи* сѣра представляетъ нѣсколько различныя физическiя свойства.

Для полученiя призматическихъ кристалловъ, сѣру сплавляютъ въ глиняномъ тиглѣ и даютъ медленно охладиться, пока не остынетъ поверхность; тогда затвердѣвшую кору пробиваютъ и выливаютъ жидкую сѣру. Оставшаяся на стѣнкахъ твердая кора представляетъ длинныя, прозрачныя и гибкiя иглы или призмы слегка буроватаго цвѣта. Тѣже самые кристаллы получаютъ, если насыщенный растворъ сѣры въ сѣроуглеродѣ, содержащiйся въ запаянной трубкѣ, нагрѣть выше 100° и медленно охладить; тогда сначала выдѣляются призмы, а при пониженiи температуты и октаэдры. Изъ пересыщеннаго раствора сѣры въ бензинѣ произвольно можно получить призматическiе или ромбическiе кристаллы, если таковые вносить въ растворъ.

Призматическая сѣра имѣетъ уд. вѣсъ 1,96 и плавится только при 120°; она растворяется въ тѣхъ же самыхъ растворителяхъ, какъ и октаэдрическая сѣра. Видоизмѣненiе это непостоянно. Прозрачныя призмы при обыкновенной температурѣ тускнѣютъ, выдѣляютъ тепло (вслѣдствiе уплотненiя) и превращаются въ мелкiй аггрегатъ октаэдровъ обыкновенной сѣры. Подобно содержится и черенковая сѣра. Свѣжеотлитыя палочки состоятъ изъ скопленiя призматическихъ кристалловъ, со всѣми ихъ свойствами; со временемъ же, измѣняя удѣльный вѣсъ, призмы превращаются въ аггрегатъ октаэдровъ, сохраняющiй первоначальную форму призмъ.

3) Третее видоизмѣненiе сѣры, получаемое выливанiемъ

тонкою струею нагрѣтой выше 230° сѣры въ холодную воду, представляетъ мягкую *пластическую* массу буроватаго цвѣта. Спустя нѣкоторое время она твердѣетъ и превращается въ ромбическую сѣру. При 95° превращеніе бываетъ мгновенное и сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Если пластическую сѣру обрабатывать сѣроуглеродомъ, то растворяется только часть ея и остается аморфный порошокъ, нерастворимый въ сѣроуглеродѣ—*аморфная нерастворимая сѣра*. Видоизмѣненіе это образуется также разложеніемъ хлористой сѣры водою, или дѣйствіемъ свѣта на расплавленную или растворенную сѣру. Сѣрный цвѣтъ, получаемый быстрымъ охлажденіемъ сѣрнаго пара (стр. 86), также большей частью нерастворимъ въ сѣроуглеродѣ. Если нагрѣть аморфную нерастворимую сѣру на 100°, то она превращается въ обыкновенную сѣру.

Если къ раствору многосѣрнистаго калія или кальція прилить соляной кислоты, то осаждается весьма тонкій бѣлый порошокъ, называемый *сѣрнымъ молокомъ*:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4\ S.$$

Онъ аморфенъ, и растворяется въ сѣроуглеродѣ; современемъ переходитъ въ октаэдрическую сѣру.

Существованіе этихъ различныхъ видоизмѣненій сѣры слѣдуетъ объяснить (подобно какъ при озонѣ) различнымъ содержаніемъ бóльшаго или меньшаго числа атомовъ въ частицѣ сѣры. Это предположеніе подтверждается содержаніемъ парообразной сѣры. Плотность паровъ сѣры найдена была при 500° = 96, (водородъ = 1). При повышеніи температуры выше 700° плотность постепенно уменьшается и наконецъ при 1000°, сдѣлавшись постоянною, равняется 32: молекулярный вѣсъ поэтому = 64. Такъ какъ атомный вѣсъ сѣры (какъ мы увидимъ) = 32, то это значитъ, что при 1000° парообразныя частицы состоятъ изъ двухъ атомовъ $S_2 = 64$. (см. стр. 58). При 500° же, гдѣ плотность = 96, а частичный вѣсъ будетъ = 192, частицы сѣры состоятъ изъ шести атомовъ $S_6 = 192 = (32 \times 6)$.

Поэтому сложныя частицы сѣры, состоящія изъ шести атомовъ, постепенно разлагаются, *диссоціируются* (какъ при озонѣ), превращаясь въ *нормальныя* частицы, состоящія изъ двухъ атомовъ. Диссоціація начинается при 700° и бываетъ полна при 1000°.

Такъ какъ по этому парообразныя частицы сѣры при высокихъ температурахъ состоятъ изъ двухъ, а при болѣе низкихъ изъ шести атомовъ, то кажется вѣроятнымъ, что въ жидкомъ и твердомъ состояніяхъ частицы бываютъ еще болѣе сложны, и что аллотропическія модификаціи объясняются различнымъ количествомъ атомовъ въ частицѣ. Подобныя модификаціи, кромѣ сѣры, образуютъ еще другіе твердые металлоиды, к. т. селенъ, фосфоръ, мышьякъ, углеродъ, кремній. Пока мы не имѣемъ средства для опредѣленія молекулярныхъ величинъ элементовъ въ жидкомъ и твердомъ состояніяхъ; но весьма вѣроятно, что помянутые элементы въ свободномъ состояніи представляютъ сложныя группы атомовъ.

Химическія свойства. По химическому характеру сѣра представляетъ полную аналогію съ кислородомъ. Она непосредственно соединяется съ почти всѣми элементами, к. т. съ галоидами, съ водородомъ, фосфоромъ, углеродомъ и со всѣми металлами. Будучи нагрѣта на воздухѣ до 250°, она загорается и горитъ блѣднымъ синеватымъ пламенемъ, образуя газообразный сѣрнистый ангидридъ SO_2. Почти всѣ металлы прямо соединяются съ сѣрою. Ртуть при стираніи съ сѣрнымъ цвѣтомъ и водою даетъ сѣрнистую ртуть; влажная смѣсь сѣры и желѣза раскаливается сама собою; желѣзо и мѣдь горятъ въ парахъ сѣры. Сѣрнистыя соединенія по составу и реакціямъ вполнѣ сходны съ соотвѣтствующими кислородными соединеніями, какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія:

H_2O	вода	H_2S	сѣроводородъ.
KHO	гидратъ калія	KHS	сѣрогидратъ калія
BaO	окись барія	BaS	сѣрнистый барій
CO_2	угольный ангид.	CS_2	сѣроуглеродъ
K_2CO_3	углекаліев. соль	K_2CS_3	сѣроугольный калій.

Соединенія сѣры съ водородомъ.

1. Сѣроводородъ.

$H_2S = 34$.

Сѣроводородъ встрѣчается въ свободномъ состояніи въ вулканическихъ газахъ и во многихъ минеральныхъ водахъ, к. т. въ Сергіевскихъ (въ Самарской губерніи), въ Пятигорскихъ (на Кавказѣ) и въ Старой Руссѣ. Онъ образуется при гніеніи органическихъ соединеній, содержащихъ сѣру, а также черезъ раскисленіе солей сѣрной кислоты при дѣйствіи гніющихъ веществъ или бактерій.

Прямое соединеніе водорода съ сѣрою, хотя въ маломъ количествѣ, происходитъ, если струю водорода пропускать черезъ расплавленную сѣру, или если смѣсь сѣрныхъ паровъ и водорода проводить черезъ накаленныя (до 500°) пористыя тѣла, к. т. кирпичъ, пемзу. Нѣкоторые сѣрнистые металлы (к. т. сѣрнистое серебро), нагрѣтые въ струѣ водорода, возстановляются и даютъ сѣроводородъ:

$$Ag_2S + H_2 = Ag_2 + H_2S$$

Для добыванія сѣроводорода, сѣрнистые металлы разлагаютъ кислотами; обыкновенно берутъ сѣрнистое желѣзо и разведенную сѣрную кислоту, при чемъ реакція происходитъ уже на холоду:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Операцію обыкновенно производятъ въ приборѣ Киппа (стр. 18), или въ приборѣ изображенномъ на фиг. 5. Получаемый изъ сѣрнистаго желѣза сѣроводородъ содержитъ обыкновенно и водородъ, вслѣдствіе примѣси желѣза въ сѣрнистомъ желѣзѣ. Совершенно чистый сѣроводородъ получаютъ, нагрѣвая сѣрнистую сурьму съ соляной кислотой:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Выдѣляемый газъ промываютъ водою.

Свойства. Сѣроводородъ есть безцвѣтный газъ съ запахомъ гнилыхъ яицъ. Подъ давленіемъ 14 атмосферъ (или при —74°) сгущается въ безцвѣтную подвижную жидкость, удѣльнаго вѣса 0,9, которая затвердѣваетъ при —85° въ бѣлую кристаллическую массу. Плотность газа = 17 (водородъ = 1) или 1,177 (воздухъ = 1). Вода растворяетъ отъ 3 до 4 объемовъ газа; водный растворъ обладаетъ всѣми свойствами газа. При вдыханіи, газъ дѣйствуетъ весьма вредно, преимущественно на мелкія животныя.

Зажженный на воздухѣ, сѣроводородъ горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя сѣрнистый ангидридъ SO_2 и воду:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

При недостаткѣ кислорода, или если ввести въ пламя холодное тѣло, сѣра, не успѣвая сгарать, выдѣляется въ свободномъ состояніи. Въ водномъ растворѣ сѣроводородъ медленно разлагается кислородомъ воздуха уже при обыкновенной температурѣ, при чемъ сѣра выдѣляется въ свободномъ состояніи въ видѣ мелкаго порошка:

$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Водный растворъ поэтому скоро разлагается и мутится.

Подобно кислороду дѣйствуютъ и галоиды; образуются галоидоводороды и сѣра:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Реакція эта служитъ для полученія іодоводорода (стр. 40), а также бромоводорода.

Обладая большимъ сродствомъ къ кислороду, сѣроводородъ отнимаетъ его отъ многихъ соединеній богатыхъ кислородомъ и дѣйствуетъ какъ *возстановляющее тѣло* (стр. 64). Такъ кислоты марганцовая, хромовая, азотная возстановляются въ низшія степени окисленія. Если въ стклянку съ сухимъ сѣроводородомъ влить нѣсколько капель дымящейся азотной кислоты, то смѣсь воспламеняется.

Сѣроводородъ имѣетъ слабокислую реакцію; онъ окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ и образуетъ съ основаніями соли—поэтому онъ и называется **сѣроводородною кислотою**. Большинство металловъ способно выдѣлять изъ него водородъ (подобно тому какъ изъ галоидо-водородовъ), образуя сѣрнистые металлы:

$$Pb + H_2S = PbS + H_2.$$

Съ гидратами и окислами, сѣроводородъ даетъ сульфгидраты и сѣрнистые металлы:

$$KHO + H_2S = \underset{\text{Сульфгидратъ калія.}}{KHS} + H_2O.$$

$$CaO + H_2S = \underset{\text{Сѣрнистый кальцій.}}{CaS} + H_2O.$$

Сѣрнистые металлы поэтому могутъ быть разсматриваемы, подобно галоиднымъ металламъ, какъ соли сѣроводородной кислоты.

Сѣрнистыя соединенія почти всѣхъ тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ; они поэтому осаждаются сѣроводородомъ изъ растворовъ солей ихъ:

$$\underset{\text{Сѣрно-мѣдная соль.}}{CuSO_4} + H_2S = \underset{\text{Сѣрнистая мѣдь.}}{CuS} + H_2SO_4.$$

Получаемые осадки окрашены въ разные цвѣта и служатъ для характеризованія различныхъ металловъ. Бумага, пропитанная растворомъ свинцовой соли, отъ сѣроводорода тотчасъ чернѣетъ, вслѣдствіе образованія сѣрнистаго свинца—чувствительная реакція для сѣроводорода.

Молекулярная формула сѣроводорода, атомный вѣсъ сѣры.

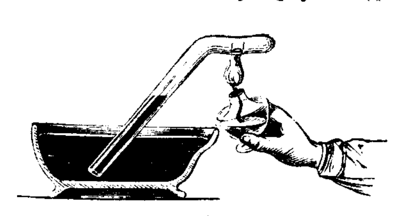
Анализъ показываетъ, что сѣроводородъ состоитъ изъ 1 части водорода и 16 частей сѣры. Если частичная формула его была бы HS, то слѣдовательно, атомный вѣсъ сѣры равнялся бы 16 (ср. стр. 78). Однако полная аналогія сѣроводорода съ водою, и сѣрнистыхъ соединеній съ кислородными, заставляетъ придавать имъ

формулы, сходныя съ формулами кислородныхъ соединеній. Тогда формула сѣроводорода будетъ $H_2S = 34$, а атомный вѣсъ сѣры, слѣдовательно $= 32$. Изъ этой молекулярной формулы слѣдуетъ, что газовая плотность сѣроводорода равняется $\frac{34}{2} = 17$ ($H = 1$) или 1,177 (воздухъ $= 1$), что и подтверждается прямымъ опытомъ. Обратно изъ найденной эмпирически плотности слѣдуетъ, что молекулярный вѣсъ сѣроводорода $= 34$. Анализъ же показываетъ, что въ 34 частяхъ его заключается 2 вѣс. части водорода (2 атома) и 32 вѣс. частей сѣры; поэтому молекула сѣроводорода содержитъ 2 атома водорода. Что соединенныя съ послѣдними 32 вѣс. частей сѣры соотвѣтствуютъ *одному* атому сѣры, выводится изъ того, что въ молекулѣ ни одного сѣрнистаго соединенія не найдено менѣе 32 ч. сѣры (срав. стр. 78).

Изъ молекулярной формулы H_2S мы далѣе выводимъ, что заключающійся въ 1 объемѣ сѣроводорода водородъ въ свободномъ состояніи наполняетъ равный же объемъ:

$$\underset{\text{1 объемъ}}{nH_2S} \text{ содержатъ } \underset{\text{1 объемъ}}{nH^2}$$

Этотъ выводъ подтверждается слѣдующимъ опытомъ. Въ изогнутую трубку, наполненную ртутью (фигура 35) вводятъ опредѣленный объемъ сѣроводорода и кусочекъ олова, который нагрѣваютъ лампочкой. Сѣроводородъ разлагается; сѣра соединяется съ оловомъ и выдѣляется водородъ, объемъ котораго равенъ объему взятаго H_2S. Соединенное съ водородомъ (2 частями) количество сѣры (32 ч.) съ парообразномъ состояніи при 1000° (гдѣ плотность = 32, стр. 88) наполнялъ бы $^1/_2$ объема водорода, а при 500° (гдѣ плотность втрое больше) $^1/_6$ объема водорода. По этому 1 объемъ H^2S происходитъ соединеніемъ 1 объема водорода и $^1/_6$ объема сѣрнаго пара (при 500°) или, какъ это обыкновенно выражаютъ, 2 объема H^2S состоятъ и 2 объ. H_2 и $^1/_3$ объ. сѣрнаго пара. Молекулярными формулами это выражается слѣдующимъ образомъ:



Фиг. 35.

$$\text{при } 500°: \quad \underset{\text{1 объ.}}{S_6} + \underset{\text{6 объ.}}{6\ H^2} = \underset{\text{6 объ.}}{6\ H^2S}$$

$$\text{а при } 1000°: \quad \underset{\text{1 объ.}}{S_2} + \underset{\text{2 объ.}}{2\ H_2} = \underset{\text{2 объ.}}{2\ H_2S}$$

2. Многосѣрнистый водородъ.

Подобно тому какъ при дѣйствіи кислотъ на нѣкоторыя

перекиси получается перекись или двуокись водорода H_2O_2, точно также двусѣрнистый кальцій даетъ двусѣрнистый водородъ:

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2.$$

Растворъ сѣрнистаго кальція слѣдуетъ приливать къ раствору соляной кислоты; въ противномъ случаѣ, образовавшійся H_2S_2 разлагается на H_2S и сѣру.

Получаемое этимъ способомъ тѣло представляетъ желтую маслянистую жидкость, съ весьма сильнымъ непріятнымъ запахомъ. Оно разлагается уже при обыкновенной температурѣ, а еще скорѣе при нагрѣваніи на сѣроводородъ и сѣру:

$$H_2S_2 = H_2S + S.$$

Обыкновенно принимаютъ, по аналогіи съ перекисью водорода, что маслянистая жидкость есть двусѣрнистый водородъ. Но такъ какъ употребляемый для реакціи сѣрнистый кальцій представляетъ смѣсь дву-трех- и пятисѣрнистаго кальція, CaS_2 CaS_3 и CaS_5, то весьма вѣроятно, что получаемый сѣроводородъ также содержитъ бóльшее количество сѣры. По крайней мѣрѣ о присутствіи въ смѣси тѣла H_3S_3 судятъ по тому, что стрихнинъ образуетъ съ нимъ кристалличное соединеніе.

Соединенія сѣры съ хлоромъ.

Сѣра образуетъ съ хлоромъ три соединенія: SCl_2 SCl_4 и S_2Cl_2.

Двухлористая сѣра SCl_2 получается, если S_2Cl_2 насытить на холоду хлоромъ:

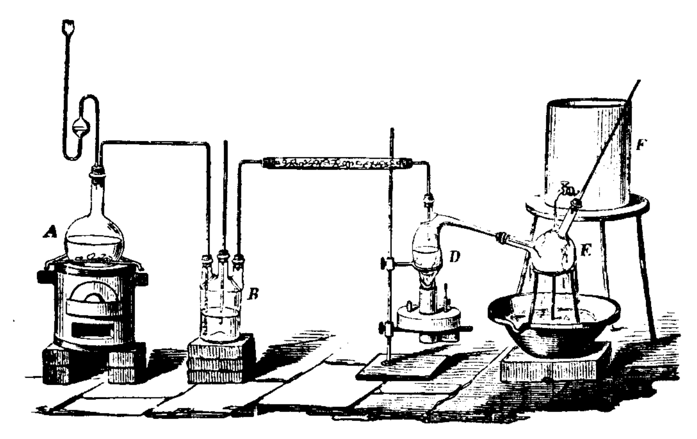
$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2;$$

избытокъ хлора удаляютъ струею угольнаго ангидрида. Красноватая жидкость, уд. вѣса 1,62. Она закипаетъ при 64° и претерпѣваетъ диссоціацію, разлагаясь на S_2Cl_2 и Cl_2. Разложеніе начинается уже при средней температурѣ.

Четыреххлористая сѣра SCl_4 существуетъ только при температурахъ ниже 0°. Она получается насыщеніемъ SCl_2 хлоромъ при—30°. Она разлагается на SCl_2 и Cl_2; диссоціація ея начинается при—20° и кончается при—6°. Съ нѣкоторыми хлористыми металлами (к. т. съ $SnCl_4$ $AsCl_3$, $SbCl_3$) четыреххлористая сѣра образуетъ довольно прочныя кристаллическія соединенія.

Наиболѣе постоянное изъ хлористыхъ соединеній сѣры есть, такъ называемая:

Полухлористая сѣра S_2Cl_2, соотвѣтствующая S_2H_2. Для полученія ея, струю сухаго хлора (фигура 36), пропуска-



Фиг. 36.

ютъ черезъ расплавленную сѣру, находящуюся въ ретортѣ D. Образующаяся полухлористая сѣра перегоняется и собирается въ охлаждаемомъ пріемникѣ. Для очищенія ее вторично перегоняютъ. Красновато-желтая жидкость, весьма сильнаго запаха, кипящая при 139°; уд. вѣсъ = 1,687. Плотность пара ея = 67 (H = 1), что соотвѣтствуетъ частичной формулѣ S_2Cl_2 = 134,8. Она сильно дымится на влажномъ воздухѣ и разлагается водою на сѣрнистый ангидридъ, сѣру и хлороводородъ:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl + 3S.$$

Полухлористая сѣра легко растворяетъ сѣру и употребляется для *вулканизаціи* каучука.

Бромъ даетъ съ сѣрою подобныя же соединенія. Іодъ соединяется съ сѣрою при слабомъ нагрѣваніи; іодистая сѣра S_2J_2 представляетъ сѣро-черную массу, которая разлагается водою.

3. Селенъ.

$Se = 78$ $Se_2 = 156$ (при 1400°).

Селенъ, довольно рѣдкій элементъ, встрѣчается въ природѣ въ соединеніи съ нѣкоторыми металлами (к. т. со свинцомъ, ртутью, серебромъ) въ нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ металлахъ (колчеданахъ) въ Швеціи и на Гарцѣ. При добываніи изъ такихъ колчедановъ сѣрной кислоты, селенъ отлагается въ свинцовыхъ камерахъ въ видѣ ила, въ которомъ онъ былъ открытъ Берцеліусомъ въ 1817 году.

Подобно сѣрѣ, селенъ образуетъ нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненій. *Аморфный селенъ*, получаемый черезъ возстановленіе селенистаго ангидрида (SeO_2) сѣрнистымъ ангидридомъ (SO_2), представляетъ красно-бурый порошокъ, уд. вѣса 4,26, который растворяется въ сѣроуглеродѣ. Изъ раствора въ сѣроуглеродѣ селенъ кристаллизуется красно-бурыми кристаллами; изъ раствора селенистаго калія при стояніи на воздухѣ выдѣляются листоватые черные кристаллы селена, изоморфные съ кристаллами сѣры. Если сплавленный селенъ быстро охладить, то онъ застываетъ въ аморфную стекловидную черную массу, уд. вѣса 4,28, которая также растворима въ сѣроуглеродѣ. Если аморфный селенъ нагрѣть до 97°, то температура его мгновенно повышается выше 200° и получается *кристаллическая* темносѣрая масса съ уд. вѣсомъ 4,8. Въ этомъ видоизмѣненіи селенъ имѣетъ металлическій блескъ, проводитъ электричество и нерастворимъ въ сѣроуглеродѣ. Таже самая *кристаллическая нерастворимая* модификація получается и при медленномъ охлажденіи сплавленнаго селена.

Селенъ плавится при 217° и кипитъ около 700°, превращаясь въ темно-желтый паръ. Плотность пара съ повышеніемъ температуры постепенно уменьшается (подобно какъ при сѣрѣ) и дѣлается постоянною только при 1400°. Тогда она равняется 78 ($H = 1$); слѣдовательно молекула селена вѣситъ 156, т. е. она состоитъ изъ двухъ атомовъ Se_2 ($2 \times 78 = 156$).

Селенъ есть полный аналогъ сѣры. Онъ горитъ на воздухѣ синеватымъ пламенемъ, распространяя сильный запахъ гнилой капусты и образуя селенистый ангидридъ. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ онъ растворяется съ зеленымъ цвѣтомъ.

Селенистый водородъ SeH_2 получается подобно сѣрнистому водороду, и представляетъ безцвѣтный газъ весьма непріятнаго запаха. Водный растворъ мутится на воздухѣ, выдѣляя свободный селенъ.

Съ хлоромъ селенъ образуетъ *соединенія* $SeCl_4$ и Se_2Cl_2 вполнѣ аналогичныя съ соединеніями сѣры. $SeCl_4$ есть тѣло твердое, весьма постоянное, возгоняющееся безъ разложенія.

4. Теллуръ.

$Te = 128$ *).

Теллуръ встрѣчается, хотя весьма рѣдко, въ самородномъ состояніи или въ соединеніи съ золотомъ и серебромъ въ Трансильваніи и на Алтаѣ.

Выдѣленный сѣрнистымъ ангидридомъ изъ раствора теллуристой кислоты, теллуръ представляетъ черный порошокъ, уд. вѣса 5,928; сплавленный имѣетъ бѣлый цвѣтъ и серебристый блескъ, однако дурно проводитъ теплоту и электричество. Удѣльный вѣсъ его = 6,25. Плавится при 500° и улетучивается въ струѣ водорода. Будучи накаленъ на воздухѣ, онъ горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя теллуристый ангидридъ TeO_2.

*) Атомный вѣсъ теллура, по довольно старымъ изслѣдованіямъ, опредѣленъ былъ въ 128; однако теоретическія соображенія, съ большею вѣроятностію, показываютъ, что онъ не больше 126 (ср. періодическую систему элементовъ).

Теллуристый водородъ TeH_2 есть газъ, похожій на SeH_2. Съ хлоромъ теллуръ даетъ соединенія $TeCl_4$; съ бромомъ $TeBr_2$ и $TeBr_4$.

Сопоставленіе элементовъ кислородной группы.

Элементы кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ составляютъ одну естественную группу химически сходныхъ тѣлъ. Особенно выступаетъ сходство послѣднихъ трехъ элементовъ, между тѣмъ какъ кислородъ, имѣющій наименьшій атомный вѣсъ, стоитъ нѣсколько отдаленнѣе. Подобное же отношеніе между галоидами показываетъ фторъ, отличающійся нѣсколько отъ его аналоговъ хлора, брома и іода (стр. 32). Подобно галоидамъ, элементы кислородной группы представляютъ постепенность въ физическихъ и химическихъ свойствахъ, соотвѣтствующую ихъ атомнымъ вѣсамъ:

$$O = 16 \quad S = 32 \quad Se = 78 \quad Te = 128.$$

Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса происходитъ какъ бы сгущеніе вещества; летучесть уменьшается, а удѣльные вѣса, температуры плавленія и кипѣнія возрастаютъ, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

	Кислородъ	Сѣра	Селенъ	Теллуръ
Удѣль. вѣса	—	1,95 и 2,07	4,2 и 4,8	6,2
Темпер. плавленія	—	111,°5	218°	500°
Темпер. кипѣнія	—	447°	700°	бѣлое каленіе
Плотность пара	16	32	78	—

Кислородъ есть газъ, а его аналоги при обыкновенной температурѣ тверды, при чемъ однако слѣдуетъ имѣть въ виду, что свободные сѣра, селенъ и теллуръ вѣроятно состоятъ изъ большаго числа атомовъ (ср. стр. 89).

Далѣе съ возрастающимъ атомнымъ вѣсомъ металлоидный характеръ переходитъ въ болѣе металлическій. Теллуръ имѣетъ всѣ физическія свойства металловъ, а селенъ, въ кристаллическомъ видоизмѣненіи, также нѣсколько металличенъ. По химическому же содержанію металлоидный характеръ четырехъ элементовъ почти не ослабляется (ср. группу азота и углерода). Всѣ четыре элемента прямо соединяются при возвышенной температурѣ съ 2-мя паями водорода, образуя летучія, газообразныя соединенія кислотнаго характера; только соединеніе кислорода, вода, при средней температурѣ жидка и показываетъ среднюю реакцію. При накаливаніи водородныя ихъ соединенія разлагаются на составные элементы. Сродство кислорода къ водороду и металламъ наибольшее, по этому онъ вытѣсняетъ сѣру, селенъ и теллуръ изъ соединеній ихъ съ водородомъ и металлами.

ГРУППА АЗОТА.

Къ этой группѣ принадлежатъ элементы: азотъ, фосфоръ, мышьякъ, сурьма и висмутъ. Послѣдній элементъ имѣетъ уже вполнѣ металлическій характеръ. Съ тремя паями водорода они образуютъ (за исключеніемъ висмута) газообразныя соединенія.

1. Азотъ.

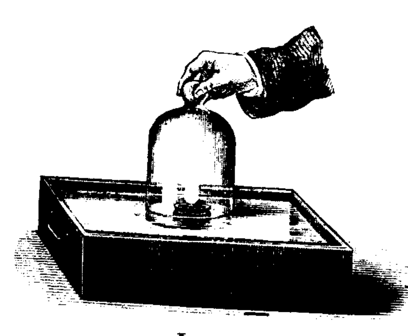
$$N = 14, \; N_2 = 28.$$

Азотъ (Nitrogenium) въ свободномъ состояніи заключается въ воздухѣ, состоящемъ изъ смѣси $^4/_5$ объемовъ азота и $^1/_5$ объема кислорода. Въ связанномъ видѣ—въ соединеніи съ водородомъ и кислородомъ—онъ входитъ въ составъ амміачныхъ и азотнокислыхъ соединеній, а также находится во многихъ тѣлахъ растительнаго и животнаго происхожденія.

Для полученія азота изъ воздуха требуется отнять другую составную часть его—кислородъ. Это достигается

многими тѣлами, способными поглощать кислородъ и соединяться съ нимъ, не измѣняя при этомъ азота; проще всего употребляютъ фосфоръ.

Въ чашечкѣ, плавающей надъ водою, зажигаютъ нѣсколько кусочковъ фосфора и покрываютъ ее стекляннымъ колоколомъ (фигура 37). Фосфоръ отнимаетъ весь кислородъ, образуя съ нимъ бѣлые пары фосфорнаго ангидрида, которые поглощаются водою. По охлажденіи замѣчается сокращеніе объема оставшагося азота на $^4/_5$. Поглощенія кислорода достигаютъ также, пропуская воздухъ черезъ накаленную стеклянную трубку, наполненную мѣдными опилками: мѣдь поглощаетъ кислородъ, образуя окись мѣди, а чистый азотъ выдѣляется. Подобное поглощеніе кислорода происходитъ уже при средней температурѣ дѣйствіемъ сѣрной печени, фосфора, солей пирогалловой кислоты и др.



Фиг. 37.

Прямой, весьма удобный способъ для полученія азота основывается на разложеніи азотисто-аммоніевой соли: при накаливаніи она прямо распадается на воду и азотъ:

$$NH_4.NO_3 = 2H_2O + N_2.$$

Вмѣсто готовой азотисто-аммоніевой соли можно брать смѣсь азотистокаліевой соли KNO_2 и нашатыря NH_4Cl, которыя обмѣнымъ разложеніемъ образуютъ хлористый калій и азотисто-аммоніевую соль ($KNO_2 + NH_4Cl = KCl + NH_4.NO_2$). Когда растворъ щелоченъ, то слѣдуетъ прибавить не много двухромисто-каліевой соли, служащей также для окисленія могущаго образоваться азотистаго ангидрида. Удобнѣе всего реакцію производятъ слѣдующимъ образомъ. Растворяютъ 1 ч. азотисто-каліевой соли, 1 ч. азотноаммоніевой соли и 1 ч. двухромисто-каліевой въ 3 ч. воды и кипятятъ; выдѣляемый газъ, для отнятія слѣдовъ кислорода, пропускаютъ черезъ раскаленныя мѣдныя стружки.

Другой способъ для полученія азота слѣдующій. Черезъ водный растворъ амміака пропускаютъ хлоръ. Хлоръ отнимаетъ у амміака водородъ и образовавшійся хлороводородъ соединяется съ избыткомъ амміака, образуя нашатырь; связанный съ водородомъ азотъ выдѣляется въ свободномъ состояніи. Реакція выражается слѣдующими уравненіями:

$$2\ NH_3 + 3\ Cl_2 = N_2 + 6\ HCl.$$
$$6\ HCl + 6\ NH_3 = 6\ NH_4Cl$$

Операцію производятъ въ приборѣ, изображенномъ на фигурѣ 10 (стр. 25). Въ колбѣ находится смѣсь, выдѣляющая хлоръ; въ трехгорлой вульфовой стклянкѣ налитъ растворъ амміака. Выдѣляющійся азотъ собираютъ надъ водою. При этой операціи слѣдуетъ избѣгать избытка хлора, который, при дальнѣйшемъ дѣйствіи на нашатырь, образуетъ хлористый азотъ, тѣло сильно взрывающее.

Свойства. Азотъ есть безцвѣтный газъ, неимѣющій ни запаха, ни вкуса. При температурѣ — 140° онъ сгущается давленіемъ около 300 атмосферъ въ безцвѣтную жидкость (ср. стр. 21). Удѣльный вѣсъ его 14 (водородъ = 1) или 0,9695 (воздухъ=1). Въ водѣ онъ растворяется въ количествѣ двухъ объемныхъ процентовъ. По химическому характеру азотъ есть тѣло весьма индифферентное, трудно вступающее въ химическія реакціи; прямо азотъ соединяется только съ весьма немногими элементами к. т. съ боромъ. Онъ не поддерживаетъ ни горѣнія ни дыханія. Горящая свѣча въ немъ тухнетъ, животныя въ немъ задыхаются, но не по ядовитости азота, а только вслѣдствіе отсутсткія кислорода. Въ воздухѣ онъ умѣряетъ сильное дѣйствіе чистаго кислорода.

Воздухъ.

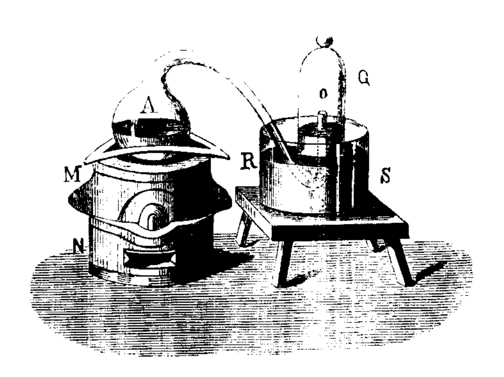
Воздухъ или газовая атмосфера, окружающая земной шаръ, представляетъ главнымъ образомъ смѣсь азота и кислорода, съ измѣняющейся примѣсью водяныхъ паровъ и угольнаго ангидрида. Какъ случайныя примѣси въ немъ встрѣчаются еще нѣкоторые другіе газы (ам-

міакъ, озонъ) и пары, образующіеся взаимнодѣйствіемъ главныхъ составныхъ частей воздуха. Кромѣ того, въ видѣ пыли, почти всегда, встрѣчаются въ немъ минеральныя тѣла (земнаго и космическаго происхожденія) и органическіе зародыши. Чистый сухой воздухъ, состоящій только изъ кислорода и азота, въ 14,44 раза тяжелѣе водорода. Одинъ литръ его, вѣситъ при 0° и 760 миллиметрахъ давленія 1,293 грамма. Такъ какъ 1 литръ воды вѣситъ 1000 гр. то слѣдовательно воздухъ въ 773 раза легче воды.

Подобно водѣ и огню, въ древнія времена, воздухъ принимали за простое тѣло—элементъ или стихію. Въ началѣ 17-го столѣтія стало извѣстнымъ, что при горѣніи и дыханіи, въ закрытомъ пространствѣ, часть воздуха изчезаетъ и что остающаяся часть болѣе не годна для дыханія и горѣнія; эту часть назвали испорченнымъ воздухомъ, а первую—огненнымъ воздухомъ. Во второй половинѣ 18-го столѣтія, шведскій химикъ *Шееле* и англійскій химикъ *Пристлей* нашли, что если къ такъ называемому испорченному воздуху (азоту) прибавить того газа, который выдѣляется при накаливаніи окиси ртути (кислородъ), то получается смѣсь, обладающая всѣми свойствами воздуха. Хотя такимъ образомъ обѣ составныя части воздуха получены были въ отдѣльности и смѣшеніемъ ихъ возстановленъ былъ воздухъ, однако относительно природы этихъ веществъ, какъ и вообще процессовъ горѣнія и окисленія, господствовали вполнѣ ложныя представленія. Полагали, что горѣніе и окисленіе есть процессъ разложенія; что горючія и окисляемыя тѣла заключаютъ въ себѣ особенное вещество, называемое *флогистономъ* (*теорія флогистона Сталя* 1723 года), которое при горѣніи и окисленіи выдѣляется въ видѣ пламени или тепла. Эти ложныя понятія, а также составъ воздуха, разъяснены были *Лавуазье* въ 1774 году слѣдующимъ знаменитымъ опытомъ.

Въ стеклянную реторту A съ изогнутымъ, какъ показано на фигурѣ 38 горломъ, наливалось взвѣшенное количество ртути; конецъ горла погружался въ ртутную ванну RS и былъ покрытъ стекляннымъ колоколомъ P. Затѣмъ колба со ртутью нагрѣвалась въ продолженіи нѣсколькихъ сутокъ, при температурѣ близкой точкѣ кипѣнія ртути, пока не замѣчалось болѣе сокращенія объема воздуха въ колоколѣ, т. е. весь кислородъ былъ поглощенъ ртутью. Сравнивая объемы воздуха въ ретортѣ и колоколѣ до и послѣ опыта, а также принимая въ разсчетъ зависимость объема отъ температуры и давленія, Лавуазье нашелъ, что при этомъ опытѣ 1/5 часть воздуха изчезаетъ, соединяясь съ ртутью. Накаливая затѣмъ образовавшуюся окись ртути, онъ получилъ такой же объемъ кислорода, какой отнятъ былъ отъ воздуха, а при смѣшеніи этого кислорода съ оставшимся азотомъ, возстановленъ былъ первоначальный объемъ воздуха. Такимъ образомъ было доказано, что воздухъ состоитъ изъ 1/5 кислорода и 4/5 ч. азота. Элементарная природа азота установлена была Лавуазье только въ 1787 году.

Этотъ опытъ послужилъ Лавуазье еще для болѣе важнаго вывода. Опредѣляя вѣсъ образовавшейся окиси ртути, онъ нашелъ, что привѣсъ равнялся ровно вѣсу отнятаго изъ воздуха кислорода, и



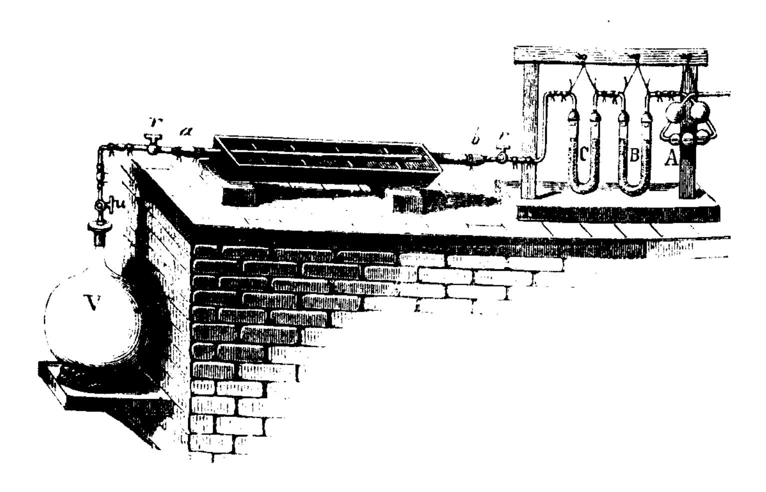
Фиг. 38.

что при накаливаніи снова выдѣляется тотъ самый вѣсъ кислорода. Этимъ доказывалось, что окисленіе есть соединеніе двухъ тѣлъ, а не разложеніе, и что вѣсъ сложнаго тѣла равняется вѣсу его составныхъ частей (принципъ сохраненія вещества).

Вѣсовой и объемный составъ воздуха. Составъ воздуха выражается количествомъ заключающихся въ немъ азота и кислорода, такъ какъ другія примѣси незначительны и болѣе или менѣе случайны.

Вѣсовой составъ воздуха опредѣленъ былъ *Бусенго* и *Дюма* слѣдующимъ образомъ. Баллонъ V (фиг. 39) вмѣстимостью около 20 литровъ, соединенъ съ трубкою *ab*, наполненною металлической мѣдью; баллонъ и трубка, снабженные кранами, изъ которыхъ предварительно выкачиваніемъ удаленъ воздухъ, были взвѣшаны отдѣльно. Изогнутыя трубки *A*, *B*, C, содержащія ѣдкое кали и сѣрную кислоту, служатъ для очищенія анализируемаго воздуха отъ угольнаго ангидрида и водяныхъ паровъ. Затѣмъ, накаливаютъ трубку съ мѣдью и, открывая краны

г и *и*, заставляютъ воздухъ входить медленной струей черезъ изогнутыя трубки съ ѣдкимъ кали и черезъ трубку съ мѣдью въ пустой шаръ V. Въ изогнутыхъ трубкахъ воздухъ очищается отъ постороннихъ примѣсей, а въ трубкѣ *ab* накаленная мѣдь отнимаетъ отъ него весь кислородъ, такъ что въ баллонъ входитъ только чистый азотъ. Затѣмъ взвѣшиваютъ трубку *ab* и баллонъ V. При-



Фиг. 39.

вѣсъ первой дастъ намъ количество кислорода, а привѣсъ баллона V, количество азота, заключавшихся въ воздухѣ.

Такимъ способомъ найдено, что въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воздуха заключается:

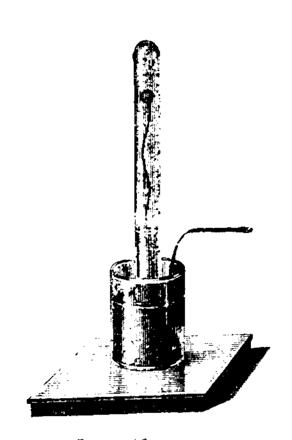
азота. . . .	76,87	вѣс. ч.
кислорода . .	23,13	» »
	100,00	

Зная плотность азота (14) и кислорода (16), по вѣсовому составу легко вычислить объемный составъ, а также и удѣльный вѣсъ воздуха (= 14,44).

Объемный составъ воздуха можетъ быть опредѣленъ помощью *абсорбціометра* (фиг. 40). Въ трубку, раздѣлен-

ную на части равной емкости и наполненную ртутью, впускаютъ воздухъ, отмѣчаютъ его объемъ и вводятъ шарикъ изъ фосфора (или шарикъ изъ угля, пропитанный растворомъ пирогалло-каліевой соли), прикрѣпленный къ платиновой проволокѣ. Кислородъ поглощается фосфоромъ, а объемъ оставшагося азота измѣряютъ.

Болѣе точнымъ образомъ составъ воздуха (какъ и другихъ газовъ) опредѣляютъ сожигая его съ водородомъ въ *эвдіометрѣ*. Въ эвдіометръ (абсорбціометръ, въ верхнемъ концѣ котораго впаяны двѣ платиновыя проволоки (фиг. 41) вводятъ 100 объемовъ воздуха и 100 объемовъ водорода. Затѣмъ пропускаютъ черезъ платиновыя проволоки электрическую искру (фиг. 42). Происходитъ взрывъ, при чемъ весь кислородъ, заключавшійся во взятомъ воздухѣ, соединяется съ частью введеннаго водорода, образуя воду. Водяной паръ по охлажденіи сгущается и объемъ газа сокращается. Измѣривъ затѣмъ снова объемъ газа и вводя всѣ необходимыя поправки (смотри ниже), мы найдемъ, что количество оставшагося газа (смѣсь азота и водорода) составляетъ 137,21 объема. Поэтому 62,79 объема газа (изъ взятыхъ 200) изчезли образуя воду; а такъ какъ вода есть соединеніе 2 объемовъ водорода съ 1 объемомъ кислорода — то количество кислорода, заключавшееся въ 100 объемахъ воздуха, будетъ $= \frac{62,79}{3} = 20,93$ Слѣдовательно, воздухъ состоитъ изъ

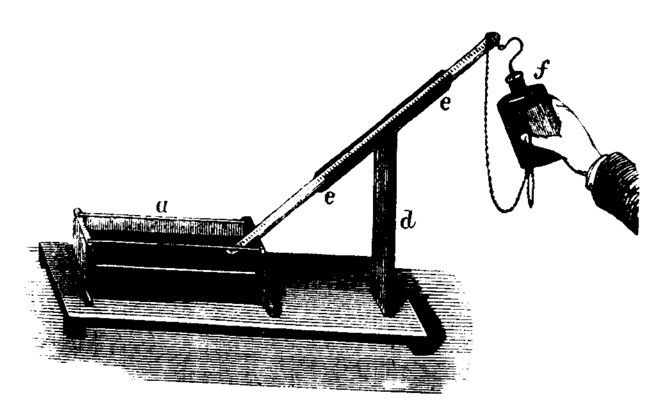


Фиг. 40.

	79,07	объемовъ	азота
и	20.93	»	кислорода
	100,00	»	воздуха

Измѣреніе газовъ. Объемъ газа зависитъ отъ давленія, температуры и количества заключающихся въ немъ водяныхъ паровъ.

Объемъ сухого газа, при барометрическомъ давленіи 760 миллиметровъ и 0° Ц. принимаютъ за нормальный. Измѣривъ газъ при



Фиг. 42.

другихъ условіяхъ, слѣдуетъ отнести его объемъ къ нормальному. По закону Бойля и Маріотта, *объемъ постояннаго газа, измѣняется пропорціонально давленію*, слѣдовательно, если объемъ газа при давленіи h найденъ = V, то при 760 м. м. онъ будетъ $= \frac{V.\ h}{760}$

По заказу Гэ-Люссака всѣ газы одинаково расширяются отъ теплоты, и при томъ пропорціонально послѣдней. Коэффиціентъ расширенія газовъ $0{,}003665 = \frac{1}{273}$; это значитъ, что 1 объемъ газа, при нагрѣваніи отъ 0° до 1°, будетъ занимать 1,003665 своего первоначальнаго объема. Если поэтому, Vt означаетъ наблюденный объемъ газа при t°, а V_0 объемъ при 0°, то

$$V_0 = \frac{Vt;}{1+0{,}00366.t}$$

а принимая въ разсчетъ давленіе, будемъ имѣть, что

Ф. 41.

$$V_0 = \frac{Vt.\ d}{760\ (1+0{,}00366.\ t)}$$

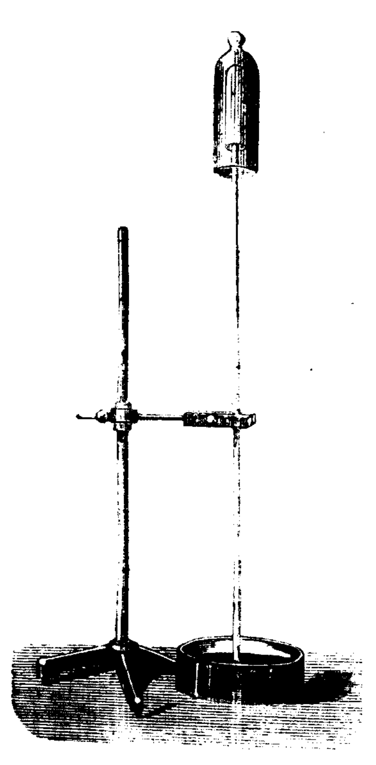
Влажность также увеличиваетъ объемъ газа, противодѣйствуя своею упругостью атмосферному давленію. Поправку можно производить такимъ образомъ, что газъ высушиваютъ, вводя въ него коксовый шарикъ, пропитанный сѣрной кислотою. Но удобнѣе по-

ступаютъ слѣдующимъ образомъ. Въ измѣряемый влажный газъ вводятъ немного воды для полнаго насыщенія его водяными парами, затѣмъ измѣряютъ объемъ и вычитываютъ изъ наблюденнаго давленія h (миллиметровъ) число миллиметровъ, выражающее упругость водяныхъ паровъ при данной температурѣ (см. стр. 71).

Многочисленныя опредѣленія состава воздуха, показали полную одинаковость его состава, какъ въ тѣхъ случаяхъ, когда онъ былъ собранъ надъ поверхностью материковъ, такъ и въ тѣхъ случаяхъ когда его брали съ поверхности морей, или изъ высшихъ доступныхъ атмосферныхъ слоевъ. Такое постоянство состава могло бы привести къ заключенію, что воздухъ есть химическое соединеніе кислорода и азота. Это однако опровергается слѣдующими обстоятельствами. Составъ воздуха не соотвѣтствуетъ атомнымъ пропорціямъ. При смѣшеніи кислорода съ азотомъ не выдѣляется и не поглощается тепла, что всегда бываетъ при химическомъ соединеніи. Далѣе, воздухъ поглощенный жидкостями, напр. водою, имѣетъ другой составъ чѣмъ атмосферный воздухъ, что обусловливается неодинаковою растворимостью кислорода и азота. Воздухъ выдѣленный изъ воды кипяченіемъ, состоитъ изъ 34,9 объемовъ кислорода и 65,1 объема азота (Бунзенъ). По этому воздухъ не есть химическое соединеніе, но представляетъ механическую смѣсь азота и кислорода.

Постоянство состава воздуха объясняется *диффузіею* газовъ. Обладая прямолинейнымъ движеніемъ, частицы газовъ распространяются въ пространствѣ и взаимно перемѣшиваются. *Скорость передвиженія* двухъ газовъ *обратно пропорціональна квадратному корню ихъ ихъ плотностей* — законъ диффузіи. Плотность водорода = 1, а кислорода = 16, слѣдовательно водородъ распространяется въ 4 раза скорѣе, чѣмъ кислородъ. Диффузію газовъ удобнѣе всего наблюдать при истеченіи ихъ черезъ узкія отверстія, или при просачиваніи сквозь пористыя перегородки. Весьма наглядно диффузія проявляется при слѣдующемъ опытѣ (фиг. 43). Стеклянную трубку, помощію пробки, вставляютъ въ открытый конецъ немуравленнаго глинянаго цилиндра, употребляемаго для гальваническихъ элементовъ. Трубку нижнимъ концомъ погружаютъ въ чашку съ водою. Для наполненія трубки водородомъ, пористый цилиндръ покрываютъ колоколомъ съ водородомъ; тогда водородъ, успѣвая скорѣе воздуха просачиваться сквозь стѣнки цилиндра, наполняетъ его и заставляетъ воздухъ выдѣляться пузырьками черезъ воду. Отнявъ колоколъ, водородъ, наполнявшій

сосудъ, быстро станетъ выходить изъ цилиндра въ воздухъ, вслѣдствіе чего внутреннее давленіе уменьшится и вода поднимется въ трубкѣ.



Фиг. 43.

Кромѣ главныхъ составныхъ частей воздуха, азота и кислорода— въ немъ содержатся всегда водяные пары и угольный ангидридъ. Присутствіе воды легко узнается тѣмъ, что на холодныхъ предметахъ (дурныхъ проводникахъ тепла, к. т. стекло) осаждается роса, а содержаніе угольнаго ангидрида обнаруживается образованіемъ мути и осадка въ прозрачныхъ растворахъ извести или барита, простоявшихъ на воздухѣ. Количество водяныхъ паровъ въ воздухѣ зависитъ отъ температуры и соотвѣтствуетъ упругости водяного пара (стр. 71); оно опредѣляется гигрометрами или же вѣсовымъ способомъ, пропуская воздухъ черезъ трубки съ хлористымъ кальціемъ или сѣрной кислотою. Одинъ кубическій метръ воздуха вполнѣ насыщеннаго влагою при 25° содержитъ 22,5 грамма воды; при охлажденіи до 0° 17,1 грамма сгущаются и выдѣляются въ видѣ дождя. Обыкновенно воздухъ содержитъ только 50—70 процентовъ того количества влаги, которое требуется для полнаго насыщенія его.

Угольный ангидридъ заключается въ воздухѣ въ количествѣ отъ 2 до 6 частей въ 10,000 частяхъ воздуха. Его опредѣляютъ пропуская высушенный воздухъ черезъ трубки, наполненныя ѣдкимъ кали и опредѣляя привѣсъ.

Кромѣ вышеуказанныхъ четырехъ газовъ, постоянныхъ составныхъ частей воздуха, въ немъ заключаются, какъ случайныя примѣси, еще слѣдующія тѣла: амміачныя соли азотной и азотистой кислотъ озонъ, перекись водорода, и слѣды углеводородовъ. Наконецъ, въ видѣ пыли, преимущественно въ низшихъ его слояхъ, встрѣчаются микроскопическіе зародыши низшихъ организмовъ, обусловливающихъ многочисленныя химическія превращенія— к. т. гніеніе и броженіе органическихъ веществъ.

Соединеніе азота съ водородомъ.

Амміакъ.

$NH_3 = 17$. Плотность = 8,5.

Амміакъ встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи или въ видѣ солей (хотя въ весьма малыхъ количествахъ) въ воздухѣ, въ почвѣ и въ водѣ различнаго происхожденія,—дождевой, рѣчной и морской. Образованіе амміака прямымъ соединеніемъ азота и водорода происходитъ только подъ вліяніемъ темнаго электрическаго разряда; но соединенія амміака образуются весьма часто при различныхъ условіяхъ. Такъ, при пропусканіи электрическихъ искръ чрезъ влажный воздухъ, получается азотно-амміачная соль.

$$N_2 + O + 2H_2O = NH_4.NO_3.$$

При скоромъ испареніи воды на воздухѣ образуются слѣды азотисто-амміачной соли.

$$N_2 + 2H_2O = NH_4.NO_2$$

Эта соль образуется также при каждомъ горѣніи на

воздухѣ, про ржавленіи желѣза и при электролизѣ воды. Бѣлые пары, выдѣляемые влажнымъ фосфоромъ на воздухѣ, также состоятъ изъ азотисто-аммiачной соли. Далѣе, аммiачныя соли образуются при раствореніи металловъ въ азотной кислотѣ, дѣйствіемъ на нее водорода въ *состояніи выдѣленія*:

$$\underset{\text{Азотная к.}}{HNO_3} + 4H_2 = 3H_2O + NH_3.$$

Обильнымъ источникомъ для образованія аммiака служитъ гніеніе азотистыхъ органическихъ веществъ и сухая перегонка ихъ. Такъ, до настоящаго столѣтія, аммiачная соль или нашатырь (sal ammoniacum) добывалась возгонкою верблюжьяго помета (въ Либійской степи, близъ храма Аммона — откуда и названіе соли). Нынѣ же амміакъ исключительно добывается, какъ побочный продуктъ газоваго производства, сухою перегонкою каменнаго угля; выдѣляющійся вмѣстѣ съ свѣтильнымъ газомъ амміакъ сгущается, на этихъ заводахъ, въ газовой водѣ, которую затѣмъ переработываютъ въ сѣрную соль или въ хлористый аммоній.

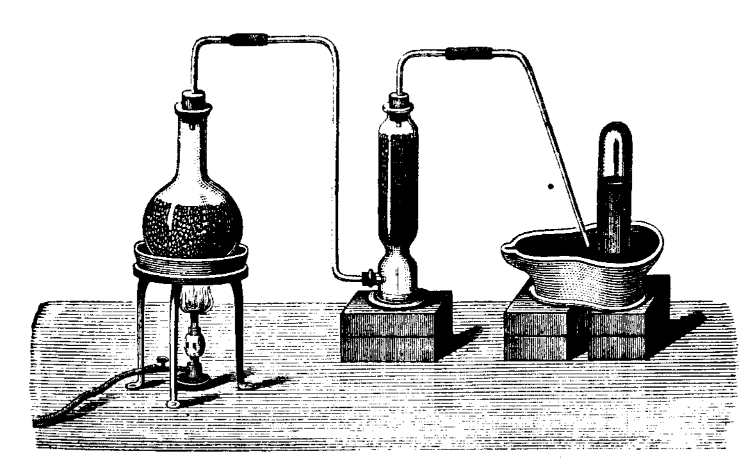
Для полученія амміака, нашатырь—соединеніе амміака съ хлороводородомъ—смѣшиваютъ съ гашеной известью (гидратомъ кальція) и накаливаютъ смѣсь въ стеклянной или чугунной колбѣ:

$$\underset{\text{Нашатырь}}{2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Гидратъ кальція.}}{Ca(HO)_2} = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Выдѣляющійся аммiачный газъ собираютъ надъ ртутью (фигура 44). Для высушиванія газа употребляютъ негашеную известь (CaO); хлористый кальцій не примѣнимъ, потому что соединяется съ амміакомъ. Пользуясь его небольшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, амміакъ можно собирать также чрезъ вытѣсненіе воздуха, въ стклянку опрокинутую отверстіемъ внизъ (ср. стр. 20).

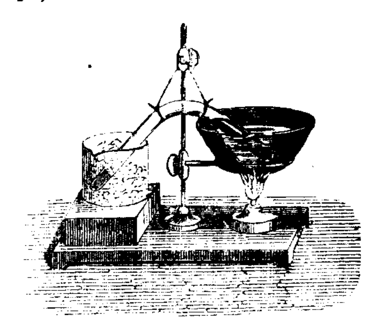
Физическія свойства. Амміакъ есть безцвѣтный газъ съ сильнымъ характернымъ запахомъ. Удѣльный вѣсъ его 8,5 (водородъ = 1) или 0,591 (воздухъ = 1). Подъ давленіемъ 6,5 атмосферъ (при 10°) или при охлажденіи

до—40° онъ сгущается въ подвижную жидкость уд. вѣса 0,613 при 0°, которая затвердѣваетъ при—80°.



Фиг. 44.

Для сгущенія амміака поступаютъ подобнымъ же образомъ какъ при сгущеніи хлора (стр. 26). Берутъ соединеніе хлористаго серебра съ амміакомъ $AgCl.2NH_3$ (получаемое пропусканіемъ амміака черезъ хлористое серебро) и запаиваютъ его въ изогнутую трубку (фиг. 45). Нагрѣвая вѣтвь, содержащую соединеніе, послѣднее разлагается и выдѣляется амміакъ, который сгущается въ другой вѣтви, погруженной въ охладительную смѣсь.



Фиг. 45.

Въ водѣ амміакъ растворяется весьма легко съ отдѣленіемъ тепла. Одна часть воды поглощаетъ при 0° и 760 м. м. давленія 1050 объемовъ (= 0,877 частей по вѣсу) амміака, а при 15° 730 объемовъ. Если запаянную у одного конца стеклянную трубку, наполнить сухимъ амміакомъ и открытымъ концомъ погрузить въ воду, то она быстро наполнится водою; кусокъ льда быстро пла-

вится въ амміакѣ. Водный растворъ имѣетъ всѣ химическія свойства газообразнаго амміака и называется въ практикѣ *нашатырнымъ спиртомъ*. Удѣльный вѣсъ растворовъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше содержится въ нихъ амміака; при нагрѣваніи весь амміакъ выдѣляется. Насыщенный при 14 растворъ содержитъ около 30% амміака и имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,897.

Сгущенный жидкій амміакъ, превращаясь въ паръ, поглощаетъ много тепла (ср. стр. 11); этимъ пользуются для произведенія искуственнаго холода и льда по *способу Карре*. Приборъ его изображенъ на фигурѣ 46. Желѣзный цилиндрическій сосудъ A, наполненный на половину насыщеннымъ воднымъ растворомъ амміака, посредствомъ трубки b сообщается съ коническимъ желѣзнымъ сосудомъ F, въ серединѣ котораго находится пустое цилиндрическое пространство E. Цилиндръ A нагрѣваютъ на жаровнѣ, пока вставленный въ него термометръ *a* не покажетъ 130°; сосудъ F охлаждаютъ водою. При этомъ амміакъ возгоняется изъ воднаго раствора въ A, проходитъ черезъ трубку b, удерживающую воду, и сгущается въ пространствѣ B сосуда F въ жидкость. Затѣмъ вынимаютъ цилиндръ A изъ жаровни, погружаютъ его въ чанъ съ холодной водою, вставляютъ жестяной цилиндръ D (наполненный на 2/3 водою) въ пространство E и окружаютъ F дурнымъ проводникомъ тепла, напр. войлокомъ. Тогда сгустившійся въ B жидкій амміакъ обратно переходитъ въ A, поглощаясь водою. При этомъ въ F происходитъ значительное поглощеніе тепла, которое отнимается отъ окружающей среды, и вода въ цилиндрѣ D замерзаетъ. Способъ Карре для искуственнаго приготовленія льда пріобрѣлъ въ техникѣ значительное распространеніе. Въ послѣднее же время онъ частью замѣненъ другимъ способомъ, основаннымъ на расширеніи сжатаго воздуха.

Фиг. 46.

Химическія свойства. При накаливаніи и при дѣйствіи индукціонныхъ искръ амміакъ распадается на азотъ и водородъ. Подобное разложеніе происходитъ если амміакъ пропускать чрезъ сплавленный натрій или калій; послѣдніе поглощаютъ азотъ, а водовородъ выдѣляется:

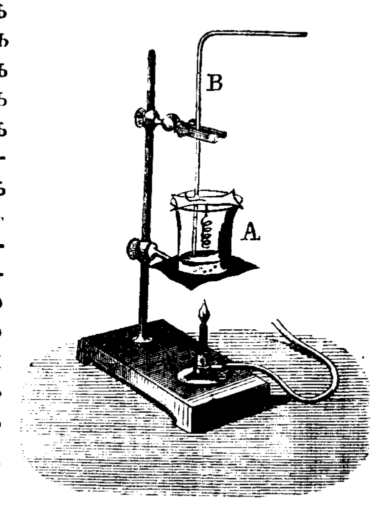
$$NH_3 + 3K = NK_3 + 3H.$$

На воздухѣ амміакъ не способенъ горѣть, но горѣніе происходитъ въ атмосферѣ кислорода:

$$2NH_3 + 3O = 3H_2O + R_2.$$

Для полученія пламени амміака, трубку, черезъ которую выдѣляется амміакъ, опускаютъ въ стклянку съ кислородомъ, приближая къ отверстію стклянки пламя; въ прикосновеніи съ кислородомъ и пламенемъ амміакъ загорается и продолжаетъ горѣть въ кислородѣ желтоватымъ пламенемъ. Смѣсь амміака съ кислородомъ при зажиганіи сильно взрываетъ.

Сгораемость амміака весьма удобно проявляется также слѣдующимъ опытомъ. Въ стклянку A (Фиг. 47) помѣщаютъ немного крѣпкаго амміака, нагрѣваютъ на лампѣ до выдѣленія амміачныхъ паровъ и затѣмъ черезъ трубку B, погруженную въ жидкость, пропускаютъ кислородъ. Если затѣмъ къ стклянкѣ поднести пламя, то заключающаяся въ немъ газовая смѣсь амміака и кислорода воспламеняется со вспышкою. Воспламененіе смѣси можно вызвать также помощію накаленной платиновой спирали, погружая ее въ стаканъ такъ, чтобы она не касалась жидкости (Ф. 47); тогда происходятъ повторенныя вспышки, пока весь амміакъ не будетъ вытѣсненъ изъ раствора. При этомъ стаканъ наполняется бѣлыми парами азотисто-аммоніевой соли или красными парами окисловъ азота,—продуктами окисленія азота.



Фиг. 47.

Въ атмосферѣ амміака хлоръ загорается уже при обыкновенной температурѣ; образуются бѣлые пары, состоя-

щіе изъ нашатыря. При этомъ хлоръ, соединяясь съ водородомъ, даетъ хлороводъ, который съ избыткомъ амміака образуетъ нашатырь:

$$NH_3 + 3Cl \ = 3HCl + N \text{ и}$$

$$3NH_3 + 3HCl = 3NH_4Cl.$$

Бромъ и іодъ дѣйствуютъ подобнымъ образомъ, хотя менѣе энергично.

Газообразный амміакъ, какъ и растворъ его, имѣетъ сильно щелочныя свойства и окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ. Съ кислотами амміакъ прямо соединяется, и, насыщая ихъ, образуетъ солеобразныя соединенія, вполнѣ сходныя съ солями калія и натрія, какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія:

$NH_3 + HCl =$	$(NH_4)Cl$ Хлористый аммоній.	KCl Хлористый калій.
$2NH_3 + H_2SO_4 =$	$(NH_4)_2SO_4$ Сѣрноаммоніевая соль.	K_2SO_4 Сѣрнокаліевая соль.
$NH_3 + H_2S =$	$(NH_4)SH$ Сѣроводородный аммоній.	KSH Сѣроводородный калій.

Въ этихъ амміачныхъ соляхъ группа NH_4 играетъ роль металла калія; поэтому принимаютъ, что она имѣетъ металлическій характеръ и называютъ ее *аммоніемъ*. Металлическій характеръ группы NH_4 подтверждается существованіемъ аммоніевой амальгамы и многими другими ея отношеніями. Мы разсмотримъ аммоніевыя соединенія при металлахъ, гдѣ лучше выяснится ихъ взаимная аналогія.

Составъ амміака и атомный вѣсъ азота. Анализъ амміака показываетъ, что онъ состоитъ изъ 1 части водорода и 4,66 частей азота, изъ чего мы заключаемъ, что атомный вѣсъ азота долженъ быть кратное этого числа (см. стр. 78):

$H = 1$	$H_2 = 2$	$H_3 = 3$
$N = 4{,}66$	$N = 9{,}32$	$N = 14$
$NH = 5{,}66$	$NH = 11{,}3$	$NH = 17$

Такъ какъ удѣльный вѣсъ амміака 8,5 ($H = 1$), то его молекулярный вѣсъ = 17. Въ 17 вѣс. ч. амміака заключается 3 в. ч., слѣдовательно 3 атома водорода. Что соединенныя съ ними 14 в. ч. азота представляютъ вѣсъ *одного* атома азота, доказывается тѣмъ, что въ молекулярномъ вѣсѣ всѣхъ азотистыхъ соединеній никогда не заключаются меньше 14 частей азота (ср. стр. 59). Удѣльный вѣсъ азота = 14 (стр. 101), слѣдовательно молекулярный вѣсъ его 28; по этому молекула азота состоитъ изъ двухъ атомовъ ($N_2 = 28$). Тоже самое выводится изъ объемныхъ отношеній при образованіи амміака (см. внизу).

Изъ молекулярныхъ формулъ NH_3 и N_2 слѣдуетъ, что 1 объемъ азота соединяется съ 3-мя об. водорода, образуя 2 об. амміака, или что 2 об. амміака распадаются на 1 об. азота и 3 об. водорода:

$$\underset{\text{1 объ.}}{N_2} + \underset{\text{3 объ.}}{3H_2} = \underset{\text{2объ.}}{2NH_3}.$$

Эти выводы подтверждаются слѣдующими опытами:

1) Водный растворъ амміака (подкисленный нѣсколькими каплями сѣрной кислоты, для увеличенія электропроводности его) въ приборѣ Гофмана (стр. 53) подвергаютъ дѣйствію гальваническаго тока. Тогда на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется водородъ, а на положительномъ азотъ; объемъ водорода будетъ втрое больше объема азота.

2) На сухой амміакъ, заключающійся въ эвдіометрѣ (см. стр. 105) дѣйствуютъ индукціонными искрами. Тогда амміакъ разлагается на азотъ и водородъ, объемъ которыхъ будетъ вдвое больше объема взятаго амміака. Что въ получаемой смѣси заключаются 3 объема водорода на 1 объемъ азота, легко доказать эвдіометрическимъ анализомъ, сожигая водородъ съ кислородомъ (ср. стр. 105).

Объемныя отношенія при образованіи амміака показываютъ (на основаніи закона, что въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое число молекулъ), что молекула азота состоитъ изъ двухъ атомовъ. Въ двухъ объемахъ амміака заключается $2n$ молекулъ NH_3, слѣдова-

тельно $2n$ атомовъ азота. Азотъ, входящій въ составъ этихъ двухъ объемовъ, занимаетъ 1 объемъ и содержитъ n молекулъ, слѣдовательно $2n$ атомовъ азота (срав. ст. 56).

Гидроксиламинъ $NH_3O = NH_2.OH$. Соединеніе это, весьма сходное съ амміакомъ, было открыто при возстановленіи азотно-этиловаго эфира оловомъ и соляною кислотою. Оно образуется также при дѣйствіи олова на разведенный растворъ азотной кислоты, или олова и хлороводородной кислоты на всѣ окислы азота. При этихъ реакціяхъ, выдѣляющійся оловомъ водородъ, въ состояніи выдѣленія, возстановляетъ азотную кислоту:

$$NO_3H + 3H_2 = NH_3O + 2H_2O.$$

Образовавшійся гидроксилиминъ остается въ растворѣ въ видѣ азотной соли. Подобно амміаку, гидроксиламинъ прямо соединяется съ кислотами образуя съ ними соли:

$$NH_3O + HCl = NH_3O.\ HCl.$$

Въ свободномъ состояніи до сихъ поръ не удалось его получить. Разлагая разведенный водный растворъ сѣрной соли гидроксиламина эквивалентнымъ количествомъ ѣдкаго барита, получаютъ водный растворъ гидроксиламина, который подобно амміаку имѣетъ щелочныя свойства; однако растворъ весьма непостояненъ, и легко разлагается на воду, амміакъ и азотъ:

$$3NH_3O = NH_3 + N_2 + 3H_2O.$$

По полному сходству гидроксиламина съ амміакомъ, принимаютъ, что это есть амміакъ, въ которомъ одинъ пай водорода замѣщенъ водянымъ остаткомъ, называемымъ также *гидроксиломъ*, откуда и названіе гидроксиламинъ:

$$NH_3O = NH_2.OH.$$

Соединенія азота съ галоидами.

Хлористый азотъ NCl_3. Если дѣйствовать хлоромъ на избытокъ амміака, то, какъ мы видѣли (стр. 114), выдѣляется свободный азотъ; при избыткѣ же хлора, дѣйствіемъ его на образовавшійся хлористый аммоній, образуется хлористый азотъ:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HC.$$

Для полученія небольшаго количества хлористаго азота, колбу, наполненную хлоромъ, погружаютъ направленнымъ внизъ горломъ, въ чашку, содержащую водный растворъ нашатыря нагрѣтый до 30°. Хлоръ поглощается и выдѣляются маслянистыя тяжелыя капли, которыя лучше всего собирать на свинцовой чашечкѣ.

Хлористый азотъ представляетъ маслянистую жидкость, желтаго цвѣта, съ весьма острымъ запахомъ; удѣльный вѣсъ =1,65. Онъ чрезвычайно сильно взрываетъ отъ прикосновенія съ многими тѣлами, а иногда безъ всякихъ явныхъ причинъ.

Вполнѣ безопаснымъ образомъ хлористый азотъ получаютъ по слѣдующему способу. Насыщенный растворъ нашатыря разлагаютъ гальваническимъ токомъ; тогда на положительномъ полюсѣ выдѣляется хлористый азотъ, который, по мѣрѣ образованія, капельками всплываетъ на поверхность. Если поверхность покрыта тонкимъ слоемъ терпентиннаго масла, то каждая капля, прикасаясь съ нимъ, разлагается со слабымъ взрывомъ.

Іодистый азотъ. Если мелкій порошокъ іода облить воднымъ растворомъ амміака, то получается чернобурый порошокъ. Его собираютъ на фильтру, промываютъ водою и, разрывая сырую фильтру на части, даютъ высыхать на воздухѣ. Сухой черный продуктъ отъ малѣйшаго прикосновенія съ твердыми тѣлами весьма сильно взрываетъ. Получаемое взрывчатое тѣло представляетъ смѣсь дву-и трех-іодистаго азота NHJ_2 и NJ_3,—тѣла производящіяся отъ амміака, чрезъ замѣщеніе въ немъ водорода іодомъ.

---

2 Фосфоръ.

$P = 31$. $P_4 = 124$. Плотность пара $= 62$.

Обладая значительнымъ сродствомъ къ кислороду, фосфоръ въ свободномъ состоянiи въ природѣ не существуетъ. Въ соединенiи съ кислородомъ и съ металлами, въ видѣ солей фосфорной кислоты, онъ весьма распространенъ, заключается во многихъ минеральныхъ породахъ и, вывѣтриванiемъ ихъ, переходитъ въ почву, изъ которой онъ принимается растенiями. Въ животныхъ организмахъ онъ заключается особенно въ костяхъ въ видѣ фосфорнокальцiевой соли.

Впервые фосфоръ былъ полученъ, сухою перегонкою мочи, алхимикомъ Кункелемъ въ Гамбургѣ (1669). Въ концѣ прошлаго столѣтiя Шеэле открылъ его добыванiе изъ костей (1769 г.).

Для добыванiя фосфора обжигаютъ кости: органическiя соединенiя сгораютъ и остаются минеральныя составныя части, состоящiя преимущественно изъ фосфорно-трикальцiевой соли. Полученную золу нагрѣваютъ съ сѣрной кислотой, при чемъ трикальцiевая соль фосфорной кислоты превращается въ однокальцiевую соль (см. фосфорную кислоту) и образуется гипсъ:

$$\underset{\text{Трикальцiевая соль.}}{Ca_3(PO_4)_2} + 2H_2SO_4 = \underset{\text{Однокальцiевая соль.}}{CaH_4(PO_4)_2} + \underset{\text{Гипсъ.}}{2CaSO_4}.$$

Растворимую въ водѣ однокальцiевую соль отдѣляютъ отцѣживанiемъ отъ трудно растворимаго гипса. Растворъ смѣшиваютъ съ толченымъ углемъ, выпариваютъ досуха и накаливаютъ при краснокалильномъ жарѣ. Тогда однокальцiевая соль, теряя воду, превращается въ кальцiевую соль метафосфорной кислоты (срав. фосфорныя кислоты):

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O.$$

Высушенную смѣсь сильно накаливаютъ въ чугунныхъ ретортахъ; тогда уголь отнимаетъ часть кислорода, образуя газообразную окись углерода, фосфоръ перегоняется и остается пирофосфорнокальцiевая соль:

$$2Ca(PO_3)_2 + 5C = 2P + 5CO + Ca_2P_2O_7.$$

Пары фосфора собираютъ подъ водою въ прiемникѣ особаго устройства и отливаютъ затѣмъ сплавленный фосфоръ въ палочки.

Получаемый перегонкою *кристаллическiй* или *желтый фосфоръ* представляетъ восковидное желтоватое тѣло, съ удѣльнымъ вѣсомъ $= 1{,}83$ при 10°. При обыкновенной температурѣ онъ мягокъ какъ воскъ, на холоду при 0° дѣлается хрупкимъ. Онъ плавится подъ водою при $44^\circ4$, испаряется при средней температурѣ и кипитъ при 290° ($278{,}3^\circ$). Отъ дѣйствiя солнечнаго свѣта онъ желтѣетъ, теряетъ прозрачность и покрывается бѣлой или красноватой корою. На воздухѣ фосфоръ весьма легко окисляется въ фосфористую кислоту (PO_3H_3). Онъ обладаетъ характернымъ запахомъ (озона) и свѣтится въ темнотѣ. Свѣченiе фосфора происходитъ только въ такихъ газахъ, которые содержатъ кислородъ и, вѣроятно, обусловливается окисленiемъ фосфора. Въ водѣ фосфоръ не растворимъ; въ спиртѣ и эфирѣ растворяется только трудно, весьма же легко въ сѣроуглеродѣ. Изъ растворовъ, при медленномъ испаренiи, кристаллизуется въ формахъ правильной системы.

Другое видоизмѣненiе — *красный* или *аморфный фосфоръ*, обладаетъ совершенно другими свойствами. Красный фосфоръ представляетъ аморфный порошокъ темнобураго цвѣта. На воздухѣ не измѣняется и не свѣтится и вообще весьма постояненъ. Въ сѣроуглеродѣ не растворяется. Удѣльный вѣсъ его $= 2{,}14$. Желтый фосфоръ дѣйствуетъ на организмъ какъ сильный ядъ, красный же фосфоръ безразличенъ. Онъ не плавится даже подъ сильнымъ давленiемъ, но только возгоняется, и то медленно и только частью выше 260°, при чемъ пары переходятъ въ видѣ желтаго фосфора. Для полученiя краснаго фосфора, желтый фосфоръ нагрѣваютъ въ желѣзномъ цилиндрѣ, безъ доступа воздуха, продолжительное время при температурѣ $240-280^\circ$; избытокъ неизмѣненнаго желтаго фосфора затѣмъ извлекаютъ сѣроуглеродомъ или ѣдкими щелочами. Когда къ желтому фосфору прибавить немного iода, то превращенiе его въ красное видоизмѣненiе происходитъ уже при слабомъ нагрѣванiи.

Третье видоизмѣненiе — *металлическiй фосфоръ*, образуется, если красный фосфоръ нагрѣть въ запаянной трубкѣ до 530°; тогда въ менѣе нагрѣтую верхнюю часть трубки возгоняются микроскопическiя иглы. Удобнѣе онъ получается, если фосфоръ сплавить

со свинцомъ въ запаянной трубкѣ. По охлажденіи, растворенный свинцомъ фосфоръ выдѣляется въ видѣ ромбическихъ кристалловъ, черно-фіолетоваго цвѣта съ сильно металлическимъ блескомъ. Видоизмѣненіе это изоморфно съ мышьякомъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ 2,34 и еще менѣе дѣятельно, чѣмъ красный фосфоръ.

Спектръ паровъ фосфора характеризуется двумя зелеными линіями. Если струю водорода пропускать чрезъ слегка нагрѣтый желтый фосфоръ, то выдѣляющійся водородъ (вслѣдствіе содержанія въ немъ фосфора) горитъ зеленымъ пламенемъ. При перегонкѣ съ водою фосфоръ улетучивается, придавая парамъ свойство свѣтиться въ темнотѣ (способъ открытія слѣдовъ фосфора въ случаяхъ отравленія).

Плотность паровъ фосфора при 300° найдена $=62$ ($H=1$) или $=4,42$ (воздухъ $=1$); слѣдовательно молекулярный вѣсъ парообразнаго фосфора $=124$. Такъ какъ атомный вѣсъ фосфора $=31$, то изъ этаго заключаемъ, что въ парообразномъ состояніи частица фосфора состоитъ изъ четырехъ атомовъ: $P_4 = 124$ ($= 4 \times 31$). Мы видѣли (см. стр. 88), что частица парообразной сѣры при 500° состоитъ изъ 6 атомовъ (S_6), а при 1000° изъ 2 атомовъ (S_2). Для фосфора однако подобная диссоціація еще не замѣчена—при 1040° плотность паровъ не измѣняется.

Химическія свойства. Желтый фосфоръ обладаетъ весьма сильнымъ химическимъ сродствомъ. Кислородъ воздуха окисляетъ его уже при обыкновенной температурѣ, образуя фосфористую кислоту. Бѣлые пары, выдѣляемые фосфоромъ на влажномъ воздухѣ, содержатъ азотисто-амміачную соль, озонъ и перекись водорода. Нагрѣтый въ воздухѣ нѣсколько выше 40°, онъ загорается и горитъ бѣлымъ пламенемъ, образуя фосфорный ангидридъ P_2O_5; аморфный фосфоръ воспламеняется только при 260°. Сродство фосфора къ кислороду столь энергично, что онъ способенъ горѣть даже подъ водою; для этого опыта кусочки фосфора обливаютъ въ колбѣ водою, нагрѣваютъ до плавленія и пропускаютъ въ воду струю кислорода—тогда фосфоръ загорается. Съ хлоромъ, бромомъ и іодомъ желтый фосфоръ весьма энергично реагируетъ уже при средней температурѣ; кусочекъ фосфора, брошенный въ баллонъ съ сухимъ хлоромъ, загорается

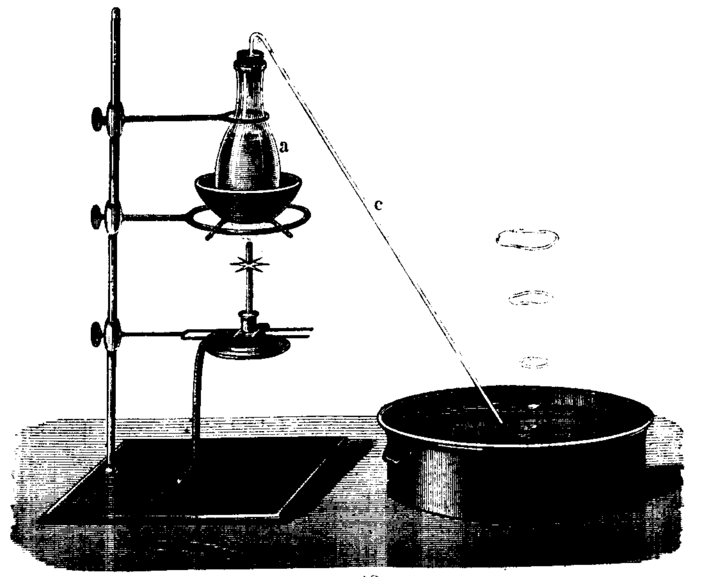
(красный фосфоръ реагируетъ только при нагрѣваніи). Онъ соединяется также съ многими металлами при нагрѣваніи и выдѣляетъ нѣкоторые металлы изъ растворовъ солей ихъ; такъ, изъ раствора азотносеребряной соли осаждается фосфоромъ серебро и фосфористое соединеніе его Ag_3P (противоядіе при обжогахъ фосфоромъ).

Соединеніе фосфора съ водородомъ.

PH_3 P_2H_4 P_4H_2.

Если кипятить кусочки желтаго фосфора съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра, то выдѣляется газъ, воспламеняющійся на воздухѣ.

Такъ какъ получаемый газъ, смѣшанный съ воздухомъ въ закрытомъ сосудѣ, сильно взрываетъ, то для избѣжанія этой опасности, опытъ производятъ слѣдующимъ образомъ. Небольшую стеклянную колбочку (фигура 48)



Фиг. 48.

почти до верху наполняютъ растворомъ ѣдкаго натра, кладутъ въ нее нѣсколько кусочковъ фосфора и нагрѣваютъ на лампѣ. Когда началось выдѣленіе газа, колбочку закрываютъ пробкою съ газоотводной трубкою. Открытый конецъ ея погружаютъ въ теплую воду, для того чтобы увлекающійся парами фосфоръ, при своемъ затвердѣваніи, не засорялъ бы трубку. Каждый пузырекъ газа, выдѣляющійся изъ воды, загорается на воздухѣ, образуя бѣлыя дымныя кольца.

Получаемый такимъ образомъ газъ состоитъ изъ смѣси водорода и трехводородистаго фосфора PH_3, къ которому примѣшано нѣкоторое количество жидкаго водородистаго фосфора P_2H_4, придающаго газу способность воспламеняться. Если этотъ газъ пропускать черезъ охлажденныя трубки, то жидкій водородистый фосфоръ сгущается въ нихъ, а выдѣлившійся газъ уже болѣе не воспламеняется самъ собою. Подобное отдѣленіе жидкаго соединенія достигаютъ, пропуская газъ черезъ спиртъ или эфиръ, поглощающіе P_2H_4.

Жидкій фосфористый водородъ P_2H_4 представляетъ безцвѣтную жидкость, сильно преломляющую свѣтовые лучи и кипящую при 30°. Онъ самъ собою загорается на воздухѣ. Горючіе газы, к. т. водородъ, болотный газъ, PH_3, насыщаясь его парами, пріобрѣтаютъ самовоспламеняемость на воздухѣ. Дѣйствіемъ солнечнаго свѣта или кислотъ P_2H_4 разлагается на газообразный и твердый фосфористые водороды:

$$5P_2H_4 = 6PH_3 + P_4H_2.$$

Твердый фосфористый водородъ P_4H_2 (?) есть желтый порошокъ, загорающійся при 160° или отъ удара.

Газообразный водородистый фосфоръ PH_3, невоспламеняющійся на воздухѣ, получается разложеніемъ фосфористаго кальція Ca_3P_2 водою или соляною кислотою:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3.$$

Онъ образуется также при накаливаніи фосфористой и фосфорноватистой кислотъ:

$$\underset{\text{Фосфористая к.}}{4H_3PO_3} = PH_3 + \underset{\text{фосфорная к.}}{3H_3PO_4}.$$

Безцвѣтный газъ чесночнаго запаха, нѣсколько растворимый въ спиртѣ. Удѣльный вѣсъ его = 17 (H = 1) или 1,185 (воздухъ = 1). Весьма ядовитъ. Чистый газъ, не содержащій P_2H_4, загорается только при 100°; дѣйствіемъ же окисляющихъ веществъ (образующихъ изъ него P_2H_4) онъ дѣлается воспламеняющимся уже при средней температурѣ. При накаливаніи, или дѣйствіемъ электрическихъ искръ, разлагается на фосфоръ и водородъ. Смѣшанный съ хлоромъ или парами брома онъ сильно взрываетъ, образуя трехлористый фосфоръ и хлороводородъ:

$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl.$$

Фосфористый водородъ подобно амміаку имѣетъ слабо щелочныя свойства и способенъ соединяться съ бромо— и іодо-водородомъ, образуя тѣла сходныя съ нашатыремъ (ср. стр. 114).

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Группа PH_4, принимаемая въ этихъ соединеніяхъ и играющая роль металла, на подобіе аммонія, названа *фосфоніемъ*. *Іодистый фосфоній* PH_4J, получаемый удобнѣе всего разложеніемъ двуіодистаго фосфора PJ_2 небольшимъ количествомъ воды, представляетъ бѣлую блестящую массу, которая при возгонкѣ кристаллизуется ромбоэдрами, близкими къ кубу. Онъ дымится на воздухѣ и разлагается водою на PH_3 и HJ. Разлагая его растворомъ ѣдкаго кали, получаютъ самый чистый невоспламеняющійся фосфористый водородъ:

$$PH_4J + KHO = KJ + PH_3 + H_2O.$$

Формула фосфористаго водорода и атомный вѣсъ фосфора. Анализъ триводородистаго фосфора показываетъ, что онъ состоитъ изъ 1 части по вѣсу водорода и 10,33 частей фосфора. Если частица его выражалась бы формулою PH, то атомный вѣсъ фосфора

былъ бы 10,33. Однако полная аналогія фосфористаго водорода съ NH_3 и вообще соединеній фосфора съ соединеніями азота, заставляетъ придавать ему формулу PH_3; слѣдовательно, атомный вѣсъ фосфора будетъ 31 (3 = 10,33), а молекулярный вѣсъ водородистаго фосфора = 34:

$$\begin{array}{l} H_3 = 3 \\ P = 31 \\ \hline PH_3 = 34. \end{array}$$

Выводъ этотъ подтверждается плотностью водородистаго фосфора. Соотвѣтственно формулѣ PH_3, плотность должна быть $^{34}/_2 = 17$, что и найдено опытомъ. Далѣе, изъ формулы PH_3 выводится, что въ двухъ объемахъ PH_3 заключается 3 объема водорода:

$$\underset{\text{2 объема}}{2PH_3} \text{ заключаютъ } \underset{\text{3 объема}}{3H_2}$$

Или въ 1 об. заключается $1^1/_2$ об. водорода. Дѣйствительно, разлагая фосфористый водородъ въ эвдіометрѣ дѣйствіемъ электрическихъ искръ, мы замѣтимъ, что объемъ газа увеличится въ $1^1/_2$ раза; газъ состоитъ изъ водорода, а фосфоръ выдѣляется въ твердомъ видѣ. Такъ какъ частица газообразнаго фосфора состоитъ изъ 4 атомовъ, то выдѣляемый въ данномъ случаѣ фосфоръ будетъ занимать въ парообразномъ состояніи $^1/_2$ объема, слѣдовательно въ 2-хъ объемахъ PH_3 заключается 3 об. водорода и $^1/_2$ объема газообразнаго фосфора; или употребляя молекулярныя формулы мы имѣемъ:

$$\underset{\text{1 об.}}{P_4} + \underset{\text{6 об.}}{6H_2} = \underset{\text{4 об.}}{4PH_3}$$

Соединенія фосфора съ галоидами.

Желтый фосфоръ, какъ и красный, (хотя послѣдній менѣе энергично) прямо соединяются съ галоидами, образуя соединенія типовъ PX_3 и PX_5 гдѣ X обозначаетъ галоидные атомы.

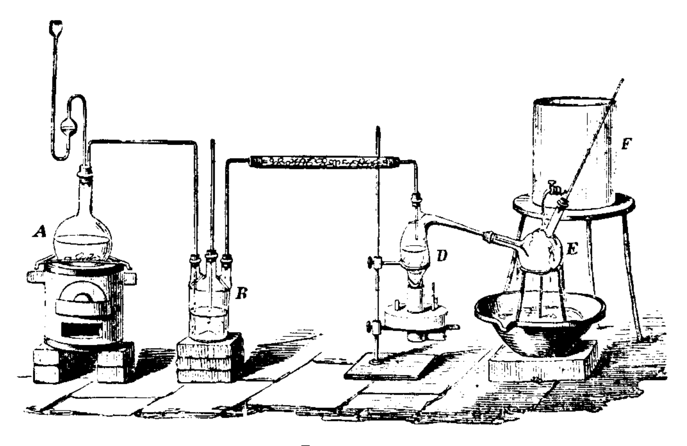
Трехлористый фосфоръ PCl_3. Для полученія его хлоръ, выдѣляемый въ колбѣ A (фигура 49), промытый и высушенный, проводятъ въ реторту D, содержащую фосфоръ. При нагрѣваніи реторты, фосфоръ загорается въ струѣ хлора и перегоняется трехлористый фосфоръ, собираемый въ охлаждаемомъ пріемникѣ E.

Безцвѣтная жидкость, кипящая при 74°, весьма остраго характернаго запаха; удѣльный вѣсъ ея = 1,616 при 0°.

Она сильно дымится на влажномъ воздухѣ и разлагается водою на хлороводородъ и фосфористую кислоту:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Плотность паровъ ея = 68,6 (H = 1) соотвѣтствуетъ частичной формулѣ PCl_3 = 137,2.



Фиг. 49.

Пятихлористый фосфоръ PCl_5. Это соединеніе образуется если избытокъ хлора пропускать чрезъ жидкій трехлористый фосфоръ, пока масса не затвердѣетъ. Твердое кристаллическое тѣло, слегка желтоватаго цвѣта, дымящееся на воздухѣ. Улетучивается уже при средней температурѣ и перегоняется при нагрѣваніи, отчасти разлагаясь на PCl_3 и Cl_2.

При низкихъ температурахъ (въ атмосферѣ хлора) плотность пара PCl_5 найдена = 104, соотвѣтственно частичной формулѣ PCl_5 $\left(\frac{208}{2} = 104\right)$. Съ повышеніемъ температуры плотность пара уменьшается; происходитъ постепенное разложеніе PCl_5 на PCl_3 и Cl_2, называемое *диссоціаціею* (см. стр. 74). Разложеніе бываетъ полное при 336°; тогда плотность пара равняется 52, т. е. паръ занимаетъ вдвое большій объемъ, чѣмъ при низкихъ температурахъ, что объясняется распаденіемъ частицы PCl_5 на двѣ частицы

$$\underset{\text{1 объемъ}}{PCl_5} \text{ даетъ } \underset{\text{1 объемъ}}{PCl_3} + \underset{\text{1 объемъ}}{Cl_2}.$$

Такое распаденіе доказывается усиливающимся съ температурою желтымъ цвѣтомъ пара, свойственнымъ хлору; кромѣ того, удается раздѣлить продукты разложенія PCl_3 и Cl_2 диффузіею (ср. стр. 107).

Пятихлористый фосфоръ весьма энергично дѣйствуетъ на воду; съ небольшимъ количествомъ воды образуется при этомъ хлорокись фосфора:

$$PCl_5 = H_2O = PCl_3O + 2HCl.$$

Хлорокись фосфора PCl_3O представляетъ безцвѣтную жидкость, дымящуюся на воздухѣ; она имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,7 при 12° и кипитъ при 110°. Плотность паровъ хлорокиси фосфора = 76,6, соотвѣтственно частичной формулѣ $PCl_3O = 153,2$. Съ водою быстро разлагается на хлороводородъ и метафосфорную кислоту:

$$PCl_3O + 2H_2O = HPO_3 + 3HCl.$$

Хлорокись фосфора удобнѣе всего получаютъ перегонкою PCl_5 съ избыткомъ фосфорнаго ангидрида:

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3,$$

или пропусканіемъ хлора черезъ смѣсь PCl_3 съ P_2O_5:

$$3PCl_3 + P_2O_5 + 3Cl_2 = 5POCl_3.$$

Весьма интересно образованіе хлорокиси фосфора при пропусканіи озонированнаго воздуха черезъ треххлористый фосфоръ. Подобнымъ образомъ PCl_3 соединяется и съ сѣрою при нагрѣваніи до 130°, образуя с ѣ р о х л о р и с т ы й ф о с ф о р ъ $PSCl_3$ — маслянистую жидкость, разлагающуюся водою на SH_2, ClH и метафосфорную кислоту PO_3H.

Соединенія брома и іода съ фосфоромъ вполнѣ аналогичны съ соединеніями хлора, и получаются прямымъ взаимодѣйствіемъ элементовъ въ пайныхъ отношеніяхъ, выраженныхъ формулами. Такъ какъ реакція при этомъ весьма энергична, то удобнѣе поступать слѣдующимъ образомъ: растворяютъ фосфоръ въ сѣроуглеродѣ, прибавляютъ по немногу требуемое количество брома или іода и отгоняютъ затѣмъ летучій сѣроуглеродъ.

Трехбромистый фосфоръ PBr_3 есть жидкость, кипящая при 175°, уд. вѣса 2,7. **Пятибромистый** фосфоръ PBr_5 представляетъ желтое кристаллическое тѣло; при нагрѣваніи плавится, разлагаясь на PBr_3 и Br_2. Съ водою оба тѣла разлагаются совершенно также, какъ и соотвѣтствующія хлористыя соединенія. **Бромокись фосфора** $POBr_3$ есть твердая масса, которая плавится при 45° и кипитъ при 195°.

Кромѣ **трехіодистаго фосфора** PJ_3, представляющаго красное кристаллическое тѣло, существуетъ еще **дву-іодистый фосфоръ** PJ_2 или P_2J_4, кристаллизующійся прекрасными оранжевокрасными иглами или призмами; плавится при 110°. Дѣйствіемъ небольшаго количества воды онъ разлагается на іодоводородъ, фосфористую кислоту и на фосфористый водородъ, дающій съ іодоводородомъ іодистый фосфоній PH_4J (ср. стр. 123).

Весьма интересенъ полученный недавно **пятифтористый фосфоръ** PFl_5. Онъ образуется при нагрѣваніи PCl_3 или PCl_5 съ трехфтористымъ мышьякомъ:

$$3PCl_5 + 5AsFl_3 = 3PFl_5 + 5AsCl_3.$$

Безцвѣтный газъ, дымящійся на воздухѣ; съ водою разлагается на фосфорную кислоту и фтороводородъ. Плотность его = 63 (H = 1), соотвѣтственно молекулярной формулѣ $PFl_5 = 126$.

Замѣчательно, что PJ_5 не могъ быть полученъ и что постоянство соединеній PBr_5, PCl_5 и PFl_5 возрастаетъ съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса связанныхъ съ фосфоромъ галоидовъ.

3. Мышьякъ.

As = 75. As_4 = 300. Плотность пара = 150.

Мышьякъ (Arsenicum) представляетъ полную аналогію съ фосфоромъ, но проявляетъ уже въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ металлическій характеръ; въ свободномъ состояніи онъ болѣе похожъ на металлъ.

Мышьякъ встрѣчается въ природѣ въ свободномъ со-

стояніи (*самородный мышьякъ*) и въ соединеніи съ кислородомъ (*бѣлый мышьякъ*), съ сѣрою (*реальгаръ*) и съ металлами во многихъ самородныхъ рудахъ, называемыхъ колчеданами. Мышьяковый колчеданъ есть соединеніе мышьяка, желѣза и сѣры FeSAs. Для добыванія мышьяка этотъ колчеданъ накаливаютъ въ смѣси съ небольшимъ количествомъ желѣза, при чемъ мышьякъ возгоняется; или же бѣлый мышьякъ As_2O_3 накаливаютъ съ углемъ (общій способъ добыванія металловъ изъ ихъ окисловъ)

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Мышьякъ образуетъ два аллотропическихъ видоизмѣненія. *Аморфный* мышьякъ представляетъ неблестящую, чарную массу, уд. вѣса 4,71; онъ хрупокъ и легко превращается въ порошокъ. *Кристаллическій* мышьякъ, получаемый продолжительнымъ нагрѣваніемъ при 210—220°, образуетъ сѣростальные гексагональные ромбоэдры съ металлическимъ блескомъ; уд. вѣсъ = 5,7.

Нагрѣтый безъ доступа воздуха, мышьякъ возгоняется не плавясь, при 180°, въ видѣ ромбоэдрическихъ кристалловъ. Подъ сильнымъ давленіемъ, въ запаянной трубкѣ, онъ плавится при краснокалильномъ жарѣ. Пары имѣютъ лимонно-желтый цвѣтъ. Плотность паровъ мышьяка = 150 (H = 1), слѣдовательно молекулярный вѣсъ его 300; такъ какъ атомный вѣсъ мышьяка 75, то это значитъ, что молекула его въ парообразномъ состояніи, подобно фосфору, состоитъ изъ 4 атомовъ ($As_4 = 300 = 4 \times 75$).

На воздухѣ мышьякъ медленно окисляется, покрываясь бурой корою. Нагрѣтый онъ загорается и горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя бѣлые пары мышьяковистаго ангидрида As_2O_3 и распространяя сильный чесночный запахъ. Въ атмосферѣ хлора мышьякъ, истолченный въ порошокъ, загорается, образуя $AsCl_3$. Онъ весьма легко реагируетъ съ бромомъ, іодомъ, сѣрою и съ многими металлами.

Замѣчательно, что мышьякъ, принадлежащій къ группѣ азота и образуя соединенія совершенно по другому типу, чѣмъ сѣра, въ соединеніяхъ съ металлами аналогиченъ съ сѣрою: мышьяковистые и сѣрнистые металлы часто имѣютъ одинаковыя формулы, они изоморфны, и сѣра и мышьякъ въ нихъ взаимно замѣняются, напр. FeS_2, $FeAs_2$ и Fe(SAs).

Соединенія мышьяка съ водородомъ.

Мышьяковистый водородъ. $AsH_3 = 78$. Мышьякъ, подобно азоту и фосфору, даетъ съ тремя паями водорода газообразное соединеніе. Для полученія его, сплавъ мышьяка съ цинкомъ разлагаютъ соляной кислотою:

$$As_2Zn_3 + 6HCl = 2AsH_3 + 3ZnCl_2.$$

Онъ образуется также при дѣйствіи водорода, въ состояніи выдѣленія, на многія соединенія мышьяка, напримѣръ на мышьяковистый ангидридъ:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Мышьяковистый водородъ есть безцвѣтный газъ, весьма проницательнаго чесночнаго запаха, и чрезвычайно ядовитъ. Онъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 39 (H = 1) или 2,69 (воздухъ = 1) и сгущается въ жидкость при —40°. Зажженый горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары мышьяковистаго ангидрида:

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O.$$

При накаливаніи и дѣйствіемъ электрическихъ искръ онъ разлагается на составные элементы. Если газъ пропускать черезъ накаленную стеклянную трубку, то выдѣленный мышьякъ отлагается на стѣнкахъ въ видѣ металлическаго *зеркала*. По химическимъ реакціямъ онъ весьма сходенъ съ фосфористымъ водородомъ, но не обладаетъ болѣе основнымъ характеромъ и не способенъ соединяться съ галоидо-водородами. Дѣйствуя на растворы солей тяжелыхъ металловъ, онъ выдѣляетъ свободные или мышьяковые металлы:

$$\underset{\text{Азотно-сереб. соль.}}{6AgNO_3} + AsH_3 + 3H_2O = 6Ag + \underset{\text{Мышьяковис. кислота.}}{AsO_3H_3} + \underset{\text{Азотная кислота.}}{6HNO_3}.$$

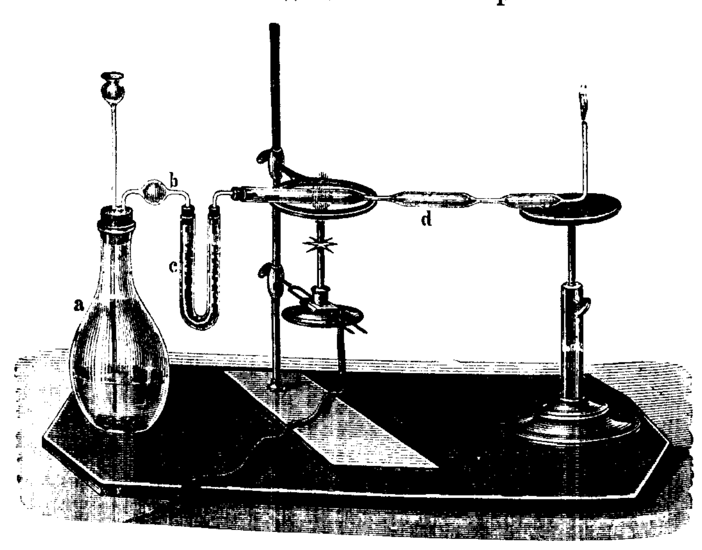
$$\underset{\text{Сѣрно-мѣдная соль.}}{3CuSO_4} + 2AsH_3 = Cu_3As_2 + \underset{\text{Сѣрная кислота.}}{3H_2SO_4}.$$

Анализъ мышьяковистаго водорода показываетъ, что онъ состоитъ изъ 1 ч. по вѣсу водорода и 25 частей мышьяка. Придавая ему, на основаніи аналогіи съ PH_3, формулу AsH_3, атомный вѣсъ мышьяка будетъ 75 ($= 3 \times 25$), а частичный вѣсъ $AsH_3 = 78$; слѣдовательно, уд. вѣсъ его будетъ $^{78}/_2 = 39$, что и показалъ опытъ. Далѣе изъ формулы AsH_3 слѣдуетъ, что въ двухъ объемахъ AsH_3 заключается 3 об. водорода:

$$\underset{\text{2 объема}}{2AsH_3} \text{ содержатъ } \underset{\text{3 объема.}}{3H_2}$$

Выводъ этотъ легко подтвердить, разлагая мышьяковистый водородъ въ эвдіометрѣ электрическими искрами (срав. стр. 124).

Способъ Марша для открытія мышьяка. На основаніи вышеизложенныхъ свойствъ и способовъ образованія мышьяковистаго водорода, мышьякъ легко можетъ быть открываемъ слѣдующими пріемами. Въ стклянкѣ *a* (фигура 50), дѣйствіемъ сѣрной кислоты на



Фиг. 50.

зерненый цинкъ, выдѣляется водородъ. Черезъ трубку съ воронкой вливаютъ растворъ испытуемаго мышьяковистаго соединенія. Выдѣляющійся газъ, смѣсь водорода съ мышьяковистымъ водородомъ, высушивается въ трубкѣ *c* съ

хлористымъ кальціемъ и проводится черезъ стеклянную трубку *d*, оттянутую мѣстами. Если зажечь водородъ, то въ присутствіи AsH_3, онъ горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары. Если передъ этимъ пламенемъ держать холодную фарфоровую чашку, то она покроется темными *пятнами* мышьяка, выдѣлившагося изъ AsH_3 температурою пламени, но не успѣвшаго еще сгорѣть. Если затѣмъ стеклянную трубку *d* накаливать лампочкой (какъ показано на фиг. 50), то AsH_3 разложится и въ оттянутой части трубки отложится мышьякъ въ видѣ металлическаго *зеркала*. Этимъ способомъ удается открыть малѣйшіе слѣды мышьяка.

Твердый мышьяковистый водородъ As_4H_2 получается дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода на мышьяковыя соединенія въ присутствіи азотной кислоты (ср. P_4H_2, стр. 122). Онъ представляетъ краснобурый порошокъ, разлагающійся при накаливаніи.

Соединенія мышьяка съ галоидами.

Соединенія эти вполнѣ сходны съ соединеніями фосфора и получаются прямымъ соединеніемъ мышьяка съ галоидами; однако соединенія типа AsX_5 (ср. стр. 124) не извѣстны. Металлическій характеръ мышьяка проявляется тѣмъ, что хлористый мышьякъ (подобно хлористымъ металламъ) можетъ быть полученъ также дѣйствіемъ хлороводорода на мышьяковистый ангидридъ:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O.$$

Если кипятить растворъ As_2O_3 въ крѣпкой соляной кислотѣ, то улетучивается хлористый мышьякъ.

Треххлористый мышьякъ $AsCl_3$ есть безцвѣтная маслянистая жидкость, кипящая при 134° и дымящаяся на воздухѣ. Она застываетъ при —30° и имѣетъ при 0° уд. вѣсъ = 2,2. Плотность паровъ ея = 90,6 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $AsCl_3 = 181,2$. Въ небольшомъ количествѣ воды $AsCl_3$ растворяется (подобно хлористымъ металламъ) безъ измѣненія; избыткомъ же разлагается на хлороводородъ и мышьяковистый ангидридъ:

$$2AsCl_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6HCl.$$

Трехбромистый мышьякъ $AsBr_3$ представляетъ бѣлую кристаллическую массу, плавится при 20° и кипитъ при 220°. **Треxіодистый мышьякъ** AsJ_3 образуетъ красные кристаллы. **Фтористый мышьякъ** $AsFl_3$ есть безцвѣтная жидкость, дымящаяся на воздухѣ. Соединенія мышьяка съ пятью атомами галоидовъ не получены.

---

4. Сурьма.

$Sb = 122$.

Металлическій характеръ, проявившійся уже въ мышьякѣ, еще болѣе обнаруживается въ сурьмѣ, сохраняющей вмѣстѣ съ тѣмъ полную аналогію съ металлоидами, фосфоромъ и мышьякомъ. По физическимъ свойствамъ сурьма есть уже настоящій металлъ.

Сурьма (Stibium) встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ сѣрнистой руды — *сурьмяный блескъ* или *сурьмяная руда* Sb_2S_3. Для добыванія металлической сурьмы измельченную руду обжигаютъ при доступѣ воздуха, отчего сѣра сгараетъ, а сурьма остается въ видѣ окиси (Sb_2O_3):

$$Sb_2S_3 + 9O = Sb_2O_3 + 3SO_2.$$

Окись смѣшиваютъ съ углемъ и прокаливаютъ; тогда уголь отнимаетъ кислородъ и выплавляется сурьма (общій способъ добыванія металловъ изъ окисловъ).

Можно также выдѣлять сурьму изъ сѣрнистой руды, накаливая ее въ смѣси съ желѣзомъ, которое прямо отнимаетъ сѣру:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = Sb_2 + 3FeS.$$

Получаемую этими способами продажную сурьму очищаютъ въ лабораторіяхъ, сплавляя ее съ $^1/_{10}$ частью селитры, окисляющей постороннія примѣси: сѣру и мышьякъ. Вполнѣ чистую сурьму получаютъ возстановленіемъ чистой окиси сурьмы.

Сурьма есть металлъ синевато-бѣлаго цвѣта, съ листоватымъ изломомъ; она весьма хрупка и легко превращается въ порошокъ. Удѣльный вѣсъ ея = 6,715. Плавится при 430° и возгоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. Охлаждая медленно сплавленную въ глиняномъ тиглѣ сурьму, можно получить ее въ прекрасныхъ ромбоэдрическихъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ мышьякомъ. При обыкновенной температурѣ сурьма не измѣняется на воздухѣ, но при накаливаніи она загорается и горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары окиси сурьмы Sb_2O_3. Подобно фосфору и мышьяку сурьма прямо соединяется съ галоидами. Въ HCl кислотѣ она не растворяется; азотная кислота окисляетъ ее въ окись сурьмы.

Водородистая сурьма SbH_3 получается тѣми же способами, какъ водородистый мышьякъ, и представляетъ съ нимъ полное сходство; въ чистомъ состояніи она пока еще не получена, но только въ смѣси съ водородомъ. Безцвѣтный газъ характернаго запаха. Горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары окиси сурьмы Sb_2O_3. При накаливаніи она разлагается на сурьму и водородъ. Въ растворѣ азотно-серебряной соли она осаждаетъ сурьмянистое серебро:

$$3AgNO_3 + SbH_3 = Ag_3Sb + 3HNO_3.$$

Въ приборѣ Марша (ср. стр. 130) водородистая сурьма даетъ металлическое зеркало и сурьмяныя пятна. Зеркало отличается отъ мышьяковистаго болѣе чернымъ цвѣтомъ, нерастворимостью въ растворѣ хлорноватистонатріевой соли (NaClO) и тѣмъ, что при накаливаніи въ струѣ водорода трудно улетучивается.

Соединенія сурьмы съ галоидами.

Хлористая сурьма $SbCl_3$ получается дѣйствіемъ хлора на сурьму или на сѣрнистую сурьму Sb_2S_3 (порошокъ сурьмы загорается въ хлорѣ); или же, что удобнѣе, растворяютъ окись сурьмы или сѣрнистую сурьму въ крѣпкой соляной кислотѣ:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 = 3H_2S.$$

Растворъ выпариваютъ до суха и перегоняютъ остатокъ. Безцвѣтная, кристаллическая мягкая масса (*Butyrum Antimonii*), плавится при 73°,2 и кипитъ при 223°. Плотность пара ея = 114,1 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $SbCl_3 = 228,2$. Въ подкисленной соляною ки-

слотою водѣ, хлористая сурьма растворяется; дѣйствіемъ же избытка воды происходитъ разложеніе, растворъ мутится и выдѣляетъ бѣлый осадокъ, называемый *альгаротовымъ порошкомъ*:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Составъ получаемаго осадка измѣнчивъ, что обусловливается количествомъ дѣйствующей воды; обыкновенно составъ его соотвѣтствуетъ формулѣ $(SbOCl)_2.Sb_2O_3$. Чистая хлорокись SbOCl получается нагрѣваніемъ $SbCl_3$ со спиртомъ въ видѣ кристаллическаго осадка; дѣйствіемъ воды она превращается въ болѣе основныя хлорокиси. Между тѣмъ какъ хлористые металлы при обыкновенной температурѣ не разлагаются водою—въ легкой разлагаемости хлористой сурьмы проявляется еще металлоидный характеръ сурьмы.

Пятихлористая сурьма $SbCl_5$ образуется дѣйствіемъ избытка хлора на сурьму или на $SbCl_3$. Она представляетъ желтоватую жидкость, застывающую на холоду въ кристаллическую массу, которая плавится при $-6°$. Она сильно дымится на воздухѣ и разлагается водою, образуя пиросурьмяную кислоту (ср. кислородныя соединенія сурьмы). При нагрѣваніи она возгоняется, разлагаясь подобно PCl_5 (стр. 125) на $SbCl_3$ и хлоръ:

$$\underset{\text{1 объемъ}}{SbCl_5} = \underset{\text{1 объемъ}}{SbCl_3} + \underset{\text{1 объемъ}}{Cl_2}.$$

Бромистая сурьма $SbBr_3$, бѣлое кристаллическое тѣло, плавится при 94° и кипитъ при 270°. *Іодистая сурьма* SbJ_3 краснаго цвѣта.

Къ группѣ азота, фосфора, мышьяка и сурьмы принадлежитъ также металлъ *висмутъ*, дающій вполнѣ аналогичныя по составу соединенія, к. т. $BiCl_3$, BiJ_3 и BiOCl; однако металлическій характеръ уже значительно въ немъ преобладаетъ надъ металлоиднымъ. Такъ, онъ не соединяется съ водородомъ, а окись висмута Bi_2O_3, сходная по составу съ мышьяковистымъ ангидридомъ As_2O_3, имѣетъ вполнѣ основныя свойства. Поэтому мы разсмотримъ висмутъ при другихъ металлахъ.

Ванадій	Ніобій	Танталъ
Vd = 51	Nb = 95	Ta = 182

Въ весьма близкой связи съ группою фосфора находятся три рѣдкихъ элемента: *ванадій* Vd = 51, *ніобій* Nb = 95 и *танталъ* Ta = 182 (срав. таблицу элементовъ сгруппированныхъ по ихъ атомнымъ вѣсамъ). Они образуютъ соединенія сходныя съ соединеніями элементовъ фосфорной группы, но обладаютъ болѣе металлическимъ характеромъ и не соединяются съ водородомъ. Съ другой стороны эти элементы представляютъ большую аналогію съ хромомъ, желѣзомъ и вольфрамомъ, которыми они часто сопровождаются въ самородныхъ соединеніяхъ.

Ванадій встрѣчается обыкновенно въ видѣ солей ванадіевой кислоты. Въ свободномъ состояніи онъ полученъ въ видѣ сѣроватаго порошка съ металлическимъ блескомъ и уд. вѣсомъ 5,5. Онъ плавится только трудно; при накаливаніи сгараетъ въ Vd_2O_5.

Трех-хлористый ванадій $VdCl_3$ образуетъ красныя таблицы расплывающіяся на воздухѣ. *Хлорокись ванадія* $VdCl_3O$, получаемая дѣйствіемъ хлора на смѣсь окиси ванадія и угля, есть желто-красная жидкость, кипящая при 120°. Она дымится на воздухѣ и разлагается водою. Плотность пара ея = 86 ($VdOCl_3$ = 173,2). *Окись ванадія* Vd_2O_3 при нагрѣваніи на воздухѣ окисляется въ *ванадіевый ангидридъ* Vd_2O_5, который съ основаніями даетъ соли *ванадіевой* H_3VdO_4 и *метаванадіевой* $HVdO_3$ кислотъ.

Всѣ эти соединенія аналогичны съ соединеніями элементовъ фосфорной группы. Но кромѣ ихъ, ванадій способенъ также образовать соединенія другаго типа, сходныя съ соединеніями сѣры и хрома. Такими представляются: $VdCl_2$, $VdCl_4$ краснобурая жидкость, кипящая при 154°, съ плотностью пара = 96, $VdOCl_2$ и VdO_2.

Ніобій (Nb) и **Танталъ** (Ta) не получены еще въ свободномъ состояніи. Хлористыя соединенія ихъ $NbCl_5$ и $TaCl_5$ летучи и разлагаются водою. Ангидриды ніобіевый Nb_2O_5 и танталовый Ta_2O_5 образуютъ съ основаніями соли соотвѣтствующихъ ніобіевой и танталовой кислотъ.

Сопоставленіе элементовъ группы азота.

Принадлежащіе къ этой группѣ элементы, азотъ, фосфоръ, мышьякъ, сурьма и висмутъ представляютъ такую же постепенность въ измѣненіи ихъ физическихъ и химическихъ свойствъ, какъ и элементы группы хлора и сѣры—постепенность, находящуюся въ тѣсной связи съ ихъ атомнымъ вѣсомъ. Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса веще-

ство уплотняется, летучесть и плавкость уменьшаются и проявляется все болѣе и болѣе металлическій характеръ:

	N	P	As	Sb
Атом. вѣса	14	31	75	122
Удѣл. вѣса	—	1,8 и 2,1	4 7 и 5,6	6,7
Темп. плав.	—	44°	краснокалильный жаръ	
Плот. пара	0,972	4,32	10,3	—

За исключеніемъ вполнѣ металлическаго висмута, они образуютъ съ тремя паями водорода газообразныя соединенія, съ постепенно ослабѣвающимъ щелочнымъ характеромъ. Амміакъ NH_3 сильно щелоченъ и соединяется со всѣми кислотами образуя аммоніевыя соли (стр. 114); фосфористый водородъ PH_3 только съ HJ и HBr даетъ солеобразныя соединенія (стр. 123), а AsH_3 и SbH_3 не имѣютъ болѣе основныхъ свойствъ. Существуютъ однако соединенія мышьяка и сурьмы (какъ и фосфора и азота) съ углеводородными группами (CH_3 и C_2H_5), которыя вполнѣ аналогичны съ водородистыми соединеніями. Эти тѣла, к. т. $As(CH_3)_3$ и $Sb(CH_3)_3$, разсматриваемыя въ органической химіи, имѣютъ основныя свойства и образуютъ съ кислотами соли, вполнѣ сходныя съ солями амміака. Соединенія элементовъ группы азота съ 3-мя паями галоидовъ летучи, а соединенія съ 5-ю паями галоидовъ мало постоянны и разлагаются при перегонкѣ. Металлическій характеръ послѣднихъ двухъ членовъ, мышьяка и сурьмы, проявляется преимущественно въ свободномъ состояніи и въ ихъ кислородныхъ соединеніяхъ.

ГРУППА УГЛЕРОДА.

Къ этой группѣ принадлежатъ металлоиды углеродъ и кремній, а также металлъ олово.

I. Углеродъ.

$C = 12$.

Въ свободномъ состояніи углеродъ встрѣчается въ видѣ алмаза и графита. Онъ входитъ въ составъ всѣхъ органическихъ соединеній растительнаго и животнаго происхожденія и заключается преимущественно въ ископаемыхъ продуктахъ медленнаго гніенія растеній: въ торфѣ, лигнитѣ, каменномъ углѣ и въ антрацитѣ. Въ соединеніи съ водородомъ онъ образуетъ минеральныя масла и смолы (горное масло, асфальтъ). Наконецъ, въ видѣ двуокиси углерода CO_2 онъ заключается въ воздухѣ и входитъ въ составъ весьма многихъ минераловъ и горныхъ породъ к. т. известняка, мрамора, доломита и проч.

Углеродъ образуетъ нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненій, которыя можно свести на слѣдующіе три главныхъ вида: *алмазъ*, *графитъ* и *аморфный уголь*. Во всѣхъ этихъ формахъ углеродъ представляется въ видѣ твердаго, нисколько нелетучаго и неплавкаго тѣла—что можетъ быть объяснено только предположеніемъ, что частицы угля состоятъ изъ значительнаго количества связанныхъ между собою атомовъ элементарнаго углерода; подобно тому какъ свободные сѣра и фосфоръ состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ (ср. стр. 120). Въ химическомъ отношеніи различныя видоизмѣненія угля весьма постоянны и не реагируютъ при обыкновенной температурѣ; сгарая они всѣ даютъ угольный ангидридъ.

1) *Алмазъ*, встрѣчаемый въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ въ Индіи Бразиліи и Южной Африкѣ въ наносномъ пескѣ, кристаллизуется въ формахъ правильной системы. Онъ обладаетъ сильнымъ блескомъ и лучепреломленіемъ и наибольшей твердостью. Онъ обыкновенно бываетъ безцвѣтенъ и вполнѣ прозраченъ, но иногда окрашенъ посторонними примѣсями. Удѣльный вѣсъ его = 3,55. Между полюсами сильной электрической батареи онъ размягчается и пре-

вращается въ графитовое видоизмѣненіе. Отъ дѣйствія смѣси хлорновато-каліевой соли и азотной кислоты онъ почти вовсе не измѣняется. При высокой температурѣ онъ сгараетъ въ кислородѣ, образуя угольный ангидридъ.

2) *Графитъ* характеризуется способностью давать, при окисленіи смѣсью хлорновато-каліевой соли и азотной кислоты, *графитныя кислоты* (Броди), а при дѣйствіи марганцово-каліевой соли—*меллитовою кислоту*. Самородный графитъ встрѣчается въ Россіи, превосходнаго качества, въ Алтайскихъ горахъ (алиберовскій графитъ) и въ Печорскомъ краѣ (сидоровскій графитъ). Онъ является или въ кристаллическомъ видѣ (въ шестигранныхъ пластинкахъ) или же въ видѣ аморфной, сплошной, мягкой массы сѣростальнаго цвѣта и употребляется на изготовленіе карандашей. Удѣльный вѣсъ его = 2,25. Онъ хорошо проводитъ теплоту и электричество. Въ струѣ кислорода онъ сгараетъ при краснокалильномъ жарѣ, оставляя 2—5% золы. Для очищенія низкихъ сортовъ графита, мелкій порошокъ его, смѣшанный съ бертолетовой солью, нагрѣваютъ съ сѣрной кислотою, промываютъ массу и прокаливаютъ (графитъ Броди).

Искуственнымъ образомъ графитъ получается, съ нѣсколько другими свойствами, при сплавленіи древеснаго угля съ чугуномъ; растворившійся въ чугунѣ уголь, по охлажденіи, выдѣляется въ видѣ гексагональныхъ чешуекъ.

3) *Аморфные угли* бываютъ самородные ископаемые или же получаются обжиганіемъ органическихъ веществъ. Дѣйствіемъ смѣси бертолетовой соли и дымящейся азотной кислоты, они превращаются уже на холоду въ бурыя, растворимыя въ водѣ перегнойныя вещества. Самый чистый аморфный уголь—*сажа*—добывается обжиганіемъ смолъ и углеводородовъ, богатыхъ углеродомъ, к. т. терпентиннаго масла. Такъ называемый *металлическій уголь*, отлагающійся въ газовыхъ ретортахъ, весьма твердъ, имѣетъ металлическій блескъ, хорошо проводитъ тепло и электричество и употребляется для составленія гальваническихъ элементовъ. *Коксъ*, добываемый прокаливаніемъ каменнаго угля, представляетъ спекшуюся твердую массу, которая проводитъ тепло и электричество. Онъ горитъ безъ пламени и даетъ сильный жаръ. *Древесный уголь* обладаетъ способностью поглощать многія красящія и пахучія вещества и употребляется какъ дезинфекціонное средство. Одинъ объемъ его поглощаетъ 90 объемовъ амміака, 55 объемовъ сѣроводорода и 9 объемовъ кислорода; при 100° и въ безвоздушномъ пространствѣ поглощенные имъ газы снова освобождаются. *Костяной и кровяной угли* въ высокой степени способны поглощать красящія вещества и поэтому употребляются въ лабораторіяхъ и техникѣ (на сахарныхъ заводахъ) для обезцвѣчиванія окрашенныхъ жидкостей.

Всѣ эти угли, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, содержатъ водородъ, азотъ и минеральныя соли, остающіяся при сжиганіи въ видѣ золы и почти вполнѣ извлекаемыя изъ углей соляной кислотою.

Ископаемые угли—торфъ, бурый и каменный уголь, антрацитъ—суть продукты медленнаго истлѣванія растительной древесины, которая, теряя при гніеніи водородъ и кислородъ, постепенно обогащается углеродомъ и уплотняется. Въ Россіи значительныя залежи антрацита встрѣчаются въ Донецкомъ бассейнѣ близъ Грушевской станицы.

Соединенія углерода съ водородомъ.

Углеродъ образуетъ съ водородомъ безчисленное множество соединеній, въ составъ которыхъ могутъ входить всѣ другіе элементы. Эти соединенія углерода назвали *органическими соединеніями*, такъ какъ они прежде исключительно добывались изъ организмовъ растеній и животныхъ, и полагали, что они образуются подъ вліяніемъ другихъ силъ, чѣмъ такъ называемыя *минеральныя соединенія*. Нынѣ мы получаемъ углеродистыя соединенія искуственнымъ образомъ, изъ элементовъ, простыми реакціями синтеза; мы знаемъ, что они существенно не различаются отъ минеральныхъ соединеній. Поэтому описаніе углеродистыхъ соединеній должно бы входить въ общую систему химическихъ тѣлъ. Однако многочисленность углеродистыхъ тѣлъ и своеобразность ихъ характера и по нынѣ побуждаютъ, въ виду практическихъ цѣлей, отдѣлять ихъ въ особый отдѣлъ — *органической химіи*. Въ противоположность тому химію всѣхъ другихъ тѣлъ называютъ *неорганической химіею*. Поэтому здѣсь мы разсмотримъ только простѣйшія соединенія углерода.

Прямое соединеніе углерода съ водородомъ происходитъ только подъ дѣйствіемъ электрической свѣтовой дуги, при чемъ образуется ацетиленъ (C_2H_2). Всѣ другія углеводородистыя соединенія получаются косвеннымъ путемъ по разнымъ способамъ.

Болотный газъ CH_4 или **метанъ**. Этотъ простѣйшій углеводородъ образуется при гніеніи органическихъ веществъ подъ водою (въ болотахъ) и выдѣляется во многихъ мѣстностяхъ изъ земли — такъ на берегахъ Каспійскаго моря въ окрестностяхъ Баку (святые огни). Въ каменноугольныхъ копяхъ въ смѣси съ воздухомъ онъ образуетъ взрывчатыя смѣси. Синтетическимъ путемъ онъ получается, между прочимъ, при пропусканіи смѣси па-

ровъ сѣроуглерода CS_2 и сѣроводорода SH_2 чрезъ **накаленныя мѣдныя стружки**:

$$CS_2 + 2SH_2 + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Для добыванія его въ лабораторіи, накаливаютъ сухую смѣсь уксусно-натріевой соли и ѣдкаго натра:

$$C_2H_3NaO_2 + NaHO = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Выдѣляющійся газъ собираютъ надъ водою.

Болотный газъ или метанъ есть безцвѣтный газъ, безъ запаха, который прежде считался постояннымъ (ср. стр. 21). Зажженый, онъ горитъ слабосвѣтящимся пламенемъ. Съ двумя объемами кислорода (или съ 10 объемами воздуха) даетъ сильно взрывчатую смѣсь:

$$\underset{1\ об.}{CH_4} + \underset{2\ об.}{2O_2} = \underset{1\ об.}{CO_2} + \underset{2\ об.}{2H_2O}.$$

Плотность его 8 ($H = 1$) или 0,534 (воздухъ = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $CH_4 = 16$.

Частичная формула болотнаго газа и атомный вѣсъ углерода. Анализъ болотнаго газа показываетъ, что онъ состоитъ изъ 1 части по вѣсу водорода и 3 частей углерода; требуется опредѣлить сколько въ частицѣ болотнаго газа заключается водородныхъ атомовъ и каковъ будетъ настоящій атомный вѣсъ углерода. Если частица его составлена подобно частицѣ хлороводорода, то въ ней заключается 1 атомъ водорода, и атомный вѣсъ углерода будетъ 3; если же частица заключаетъ 2 атома водорода (какъ вода), то атомный вѣсъ углерода будетъ 6, и т. д. (ср. стр. 114):

$H = 1$	$H_2 = 2$	$H_3 = 3$	$H_4 = 4$
$C = 3$	$C = 6$	$C = 9$	$C = 12$
$CH = 4$	$CH_2 = 8$	$CH_3 = 12$	$CH_4 = 16$

Вопросъ рѣшается, какъ въ предъидущихъ случаяхъ, весьма просто, на основаніи закона Авогадро, плотностью газообразнаго болотнаго газа. Плотность его относительно воздуха = 0,5, отнесенная же къ водороду она = 8; слѣдовательно, молекулярный вѣсъ его будетъ $8 \times 2 = 16$. Въ 16 частяхъ болотнаго газа заключаются 4 части (4 атома) водорода и 12 частей углерода; слѣдовательно, атомный вѣсъ углерода (если допустить, что въ метанѣ заключается только одинъ атомъ углерода) будетъ 12:

4 атома водорода	$H_4 = 4$
1 атомъ углерода	$C = 12$
1 частица болотнаго газа .	$CH_4 = 16$.

Что дѣйствительно атомный вѣсъ углерода не меньше 12, доказывается тѣмъ, что ни одно изъ безчисленныхъ углеродистыхъ соединеній не заключаетъ меньше 12 частей углерода въ молекулѣ (ср. стр. 59).

Изъ формулы CH_4 слѣдуетъ, что въ одномъ объемѣ болотнаго газа заключается вдвое большій объемъ водорода:

$$\underset{1\ объемъ}{CH_4}\ заключаетъ\ \underset{2\ объема.}{2H^2}$$

Это легко доказать сожигая болотный газъ съ кислородомъ въ эвдіометрѣ (ср. стр. 79). 4 пая водорода образуютъ двѣ частицы воды, 1 пай углерода—1 частицу CO_2. Объемныя количества при сожиганіи метана въ кислородѣ поэтому выражаются уравненіемъ

$$\underset{объемъ}{CH_4} + \underset{2\ об.}{2O_2} = \underset{1\ об.}{CO_2} + \underset{2\ объема}{2H_2O}$$

Въ двухъ объемахъ водянаго пара заключается 2 объема водорода, слѣдовательно въ 1 об. CH_4—2 об. водорода. Результатъ эвдіометрическаго анализа подтверждаетъ эти выводы.

Водородистый этилъ C_2H_6 или **этанъ**, кромѣ многихъ другихъ способовъ, получается искуственнымъ путемъ, дѣйствіемъ водорода, въ состояніи выдѣленія, на хлористый этилъ: $C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_6 + HCl$, или же дѣйствіемъ металла натрія или калія на хлористый или іодистый метилъ CH_3J:

$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaJ.$$

Безцѣтный газъ, нерастворимый въ водѣ, горящій слабосвѣтящимъ пламенемъ. Плотность его = 15 ($H = 1$) или = 1,036 (воздухъ = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $C_2H_6 = 30$.

Кромѣ болотнаго газа и водородистаго этила существуетъ цѣлый рядъ углеводородовъ, составленныхъ по общей формулѣ C_nH_{2n+2} съ постоянно возрастающимъ количествомъ углеродныхъ паевъ, въ которомъ каждый членъ отличается отъ предъидущаго и послѣдующаго на CH_2, к. т. C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}. Тѣла принадлежащія къ такому ряду называются *гомологами*. Кромѣ этого ряда углеводородовъ, называемаго *предѣльнымъ*, по причинѣ неспособности членовъ его присоединять еще водородные паи, существуютъ еще другіе ряды съ меньшимъ содержаніемъ водорода, обладающіе этой способностью и называемые поэтому *непредѣльными* или *ненасыщенными* углеводородами. Первый непредѣльный рядъ составленъ по формулѣ C_nH_{2n}; второй по формулѣ C_nH_{2n-2} и т. д. Члены этихъ рядовъ способны присоединять 2 или 4 пая водорода, пере-

ходя при этомъ въ тѣла предѣльнаго ряда C_nH_{2n+2}. Низшимъ членомъ ряда C_nH_{2n} представляется маслородный газъ C_2H_4.

Маслородный газъ C_2H_4 **или этиленъ** образуется при сухой перегонкѣ дерева, каменнаго угля и другихъ углеродистыхъ веществъ, и входитъ въ составъ свѣтильнаго газа. Искуственнымъ путемъ онъ получается изъ спирта, дѣйствіемъ сѣрной кислоты, которая отнимаетъ отъ спирта элементы воды:

$$\underset{\text{Спиртъ.}}{C_2H_6O} - H_2O = \underset{\text{Этиленъ.}}{C_2H_4}.$$

Этиленъ есть безцвѣтный газъ, съ слабымъ эфирнымъ запахомъ, сгущающійся при — 110° въ жидкость. Удѣльный вѣсъ его 14 (H = 1), или 0,978 (воздухъ = 1), соотвѣтственно молекулярной формулѣ $C_2H_4 = 28$. Онъ горитъ яркосвѣтящимъ пламенемъ, разлагаясь предварительно, подъ вліяніемъ температуры горѣнія, на болотный газъ и уголь:

$$C_2H_4 = CH_4 + C.$$

Болотный газъ сгараетъ первый, и накаливаетъ частички угля до свѣченія; послѣднія затѣмъ сгараютъ въ CO_2.

Съ кислородомъ или воздухомъ онъ даетъ взрывчатыя смѣси. Какъ тѣло непредѣльное, этиленъ способенъ присоединять два пая хлора, брома, водорода, переходя въ соединенія предѣльнаго ряда C_nH_{2n+2}.

$$C_2H_4 + Cl_2 = \underset{\text{Хлорист. этиленъ.}}{C_2H_4Cl_2}.$$

Реакція взаимодѣйствія этилена съ хлоромъ и бромомъ весьма энергична; происходящія тѣла, хлористый этиленъ $C_2H_4Cl_2$ и бромистый этиленъ $C_2H_4Br_2$, суть маслянистыя жидкости — откуда и названіе маслороднаго газа.

Низшій членъ втораго непредѣльнаго ряда C_nH_{2n-2} есть ацетиленъ C_2H_2.

Ацетиленъ C_2H_2 образуется, между прочимъ, при сухой перегонкѣ углеродистыхъ веществъ и заключается въ

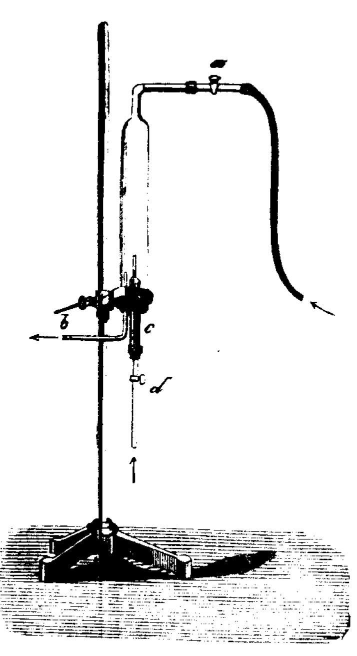
свѣтильномъ газѣ, придавая ему характерный запахъ. Онъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 13 (H = 1), соотвѣтственно формулѣ $C_2H_2 = 26$, и горитъ сильно коптящимъ пламенемъ. Ацетиленъ способенъ соединяться съ 2 и 4 паями хлора, брома и водорода.

Разсмотрѣнные нами углеводороды, болотный газъ CH_4, этиленъ C_2H_4 и ацетиленъ C_2H_2 (вмѣстѣ съ водородомъ и окисью углерода CO) составляютъ обыкновенный свѣтильный газъ, добываемый сухой перегонкой дерева и каменнаго угля. Свѣтящая способность пламени свѣтильнаго газа зависитъ отъ количества заключающихся въ немъ этилена, ацетилена и ихъ гомологовъ.

Природа пламени.

Мы уже знаемъ, что каждое химическое соединеніе происходящее въ газообразной средѣ и сопровождающееся выдѣленіемъ свѣта, называется горѣніемъ (стр. 34). При этомъ мы замѣчаемъ, что нѣкоторыя тѣла, к. т. сѣра, фосфоръ, натрій, даютъ пламя: это суть такія тѣла, которыя при температурѣ горѣнія способны превращаться въ газы или пары. Углеродистыя соединенія: дерево, каменный уголь, сало, хотя сами нелетучи, горятъ пламенемъ, такъ какъ они предварительно дѣйствіемъ теплоты разлагаются и выдѣляютъ горючіе газы. Пламя поэтому есть ничто иное какъ накаленный горящій газъ, постоянно возобновляющійся. Далѣе мы видѣли, что горѣніе есть явленіе относительное: если водородъ горитъ въ кислородѣ и хлорѣ, то обратно кислородъ и хлоръ способны горѣть въ водородѣ (стр. 33). Свѣтильный газъ горитъ на воздухѣ, слѣдовательно, и воздухъ (его кислородъ) горитъ въ свѣтильномъ газѣ. Это весьма наглядно представляется въ слѣдующемъ опытѣ. Стеклянный цилиндръ, оттянутый у верхняго конца въ болѣе узкую трубку, укрѣпленъ въ штативѣ (фиг. 51). Въ нижній открытый конецъ его, помощью пробки, вставлены двѣ трубки: болѣе широкая *c* и узкая загнутая *b*. Для произведенія опыта пропускаютъ черезъ цилиндрическую трубку свѣтильный газъ, и зажигаютъ газъ, выдѣляющійся изъ нижняго отверстія трубки *c*. Тогда въ трубку *c*, вставляютъ

болѣе узкую трубку *d*, черезъ которую проводится воздухъ или кислородъ. Загорѣвшись пламенемъ свѣтильнаго газа, кислородъ продолжаетъ горѣть внутри цилиндра; продукты горѣнія отводятся токомъ газа черезъ трубку *b*.



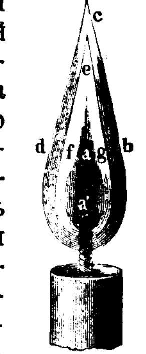
Фиг. 51.

Свѣтящая способность или яркость пламени обыкновенно зависитъ отъ присутствія въ немъ накаленныхъ твердыхъ частичекъ; накаленные же газы сами по себѣ мало свѣтятся. Такъ водородъ, аммiакъ, сѣра (дающая при горѣніи на воздухѣ газообразный сѣрнистый ангидридъ SO_2) горятъ слабосвѣтящимъ пламенемъ, потому что продукты сгоранія суть газы.

Бѣзцвѣтное пламя можно сдѣлать яркимъ вводя въ него частицы твердыхъ тѣлъ. Такъ напр. водородъ, пропущенный черезъ жидкую хлорокись хрома CrO_2Cl_2 и насыщенный слѣдовательно парами ея, горитъ яркимъ пламенемъ, потому что хлорокись хрома, дѣйствіемъ кислорода воздуха, превращается въ твердую нелетучую окись хрома Cr_2O_3, частички которой накаливаются пламенемъ.

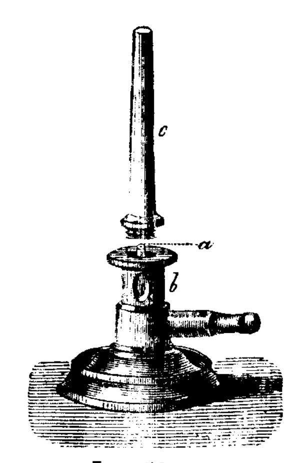
Подобнымъ образомъ объясняется различная свѣтящая способность углеводородовъ и другихъ углеродистыхъ соединеній. Болотный газъ CH_4 даетъ блѣдное пламя, такъ какъ онъ прямо сгараетъ въ CO_2 и H_2O. Маслородный же газъ C_2H_4 при температурѣ горѣнія предварительно разлагается на CH_4 и уголь, который накаливаясь дѣлаетъ пламя свѣтящимъ.

Разсмотримъ пламя обыкновенной стеариновой свѣчи. Когда мы приближаемъ къ свѣтильнѣ горящее тѣло, то стеаринъ плавится, всасывается волокнами свѣтильни, и, подвергаясь сухой перегонкѣ, превращается въ летучіе углеводороды, которые сгарая съ кислородомъ воздуха образуютъ пламя. Въ такомъ пламени можно различить три различныхъ конуса. Во внутреннемъ темномъ конусѣ *a* (фиг. 52) имѣются неизмѣнные газы. Если въ него ввести нижнимъ концомъ тонкую стеклянную трубочку, то газы поднимаются въ трубочкѣ и могутъ быть зажжены у верхняго конца ея. Въ среднемъ свѣтящемъ конусѣ *f*, *e*, *g* происходитъ частное сгараніе газовъ. Маслородный газъ здѣсь распадается на болотный газъ CH_4 и уголь; первый вполнѣ сгараетъ, а частички угля (для сгаранія которыхъ недостаетъ кислорода) накаливаются до свѣченія. Въ присутствіи частичекъ угля въ свѣтящемъ конусѣ легко можно убѣдиться, вводя въ эту часть пламени холодный предметъ; частички угля осаждаются на немъ въ видѣ копоти. Наконецъ въ наружномъ, весьма блѣдномъ конусѣ пламени *b*, *c*, *d*, окруженномъ воздухомъ, частички углерода вполнѣ сгараютъ въ угольный ангидридъ.



Фиг. 52.

Совершенно подобное строеніе имѣетъ пламя свѣтильнаго газа. Вводя въ свѣтящее пламя избытокъ воздуха или кислорода, въ количествѣ требуемомъ для сжиганія всего углерода, мы можемъ превратить яркое пламя въ несвѣтящее, обладающее гораздо высшей температурою. На этомъ основано устройство газовой горѣлки Бунзена, употребляемой въ лабораторіяхъ для нагрѣванія. Газъ, выходящій изъ тонкаго отверстія *a* (фиг. 53),



Фиг. 53.

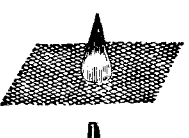
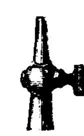
смѣшивается въ привинченной трубкѣ *c* съ воздухомъ, входящимъ въ нее черезъ боковыя отверстія *b*. Тогда получается блѣдное, но сильно грѣющее пламя; оно служитъ для прокаливанія и сплавленія тѣлъ. Закрывая отверстія *b*, мы пріостанавливаемъ притокъ воздуха и получаемъ свѣтящее, коптящее пламя. Блѣдное пламя, заключая избытокъ кислорода дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ и называется *окислительнымъ пламенемъ*. Въ немъ весьма удобно производить реакціи окисленія; такъ, желѣзная или мѣдная проволока, введенная въ такое пламя, ржавѣетъ. Свѣтящее же пламя бунзеновской горѣлки, заключая въ себѣ частички накаленнаго угля, дѣйствуетъ раскисляющимъ образомъ—*возстановительное пламя*—потому что накаленный уголь отнимаетъ отъ многихъ окисловъ кислородъ.

Хотя въ большинствѣ случаевъ свѣтящая способность пламени зависитъ отъ присутствія въ немъ твердыхъ частицъ, однако извѣстны нѣкоторые случаи; гдѣ этого не бываетъ; такъ мышьякъ и сурьма горятъ въ хлорѣ яркимъ пламенемъ, хотя продукты горѣнія $AsCl_3$ и $SbCl_3$ летучи. Далѣе новыя изслѣдованія показали, что плотность горящаго газа вліяетъ на яркость и температуру пламени; такъ, сильно сжатый водородъ горитъ яркимъ пламенемъ (Франкландъ). Эти факты нѣсколько ограничиваютъ значеніе вышеизложенныхъ причинъ яркости пламени.

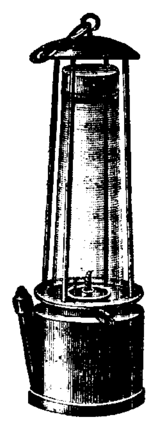
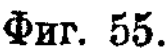
Мы видѣли, что свѣтящее углеводородное пламя можно обезцвѣтить, впуская въ пламя кислородъ или избытокъ воздуха. Тогоже самаго достигаютъ, примѣшивая и безразличные газы, к. т. азотъ или двуокись углерода. Черезъ это температура пламени понижается, такъ что разложенія углеводородовъ (этилена) на свободный уголь не происходитъ; кромѣ того внѣшній воздухъ легче проникаетъ въ разбавленное газами пламя и причиняетъ полное сгараніе. Обезцвѣченное пламя снова можно сдѣлать свѣтящимъ, если газовую смѣсь предварительно нагрѣть до температуры разложенія углеводородовъ.

Каждое тѣло или газъ воспламеняется только при опредѣленной наименьшей температурѣ. Охлаждая пламя (вводя напр. въ небольшое пламя металлическое тѣло, хорошо проводящее тепло) можно потушить его. Если надъ отверстіемъ газовой горѣлки, изъ которой вытекаетъ газъ, будемъ держать металлическую сѣтку и зажжемъ газъ надъ сѣткой (фигура 54), то сѣтка на столько охлаждаетъ пламя, что оно не способно передаваться газу подъ сѣткою. Поднимая сѣтку, мы можемъ вполнѣ снимать и ту-

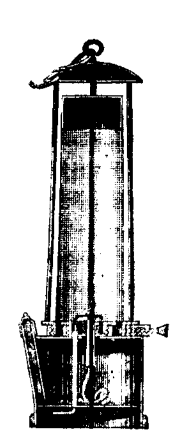
шить пламя. На этомъ свойствѣ металлической сѣтки основано устройство *предохранительной лампы Деви*, употребляемой въ каменно-угольныхъ копяхъ, гдѣ часто образуются взрывчатыя газовыя смѣси (фигура 55 и 56). Обыкновенная масляная лампа окружена цилиндромъ изъ металлической сѣтки. Если такую лампу ввести во взрывчатый или горючій газъ (напр. въ колоколъ, наполненный парами эфира), то газъ, проникающій въ цилиндръ, сгараетъ внутри его, однако пламя не передается наружу сѣтки.

Фиг. 54.

Фиг. 55.



Фиг. 56.

Соединенія углерода съ галоидами.

Углеродъ прямо не способенъ реагировать съ галоидами; соединенія ихъ получаются только дѣйствіемъ галоидовъ на углеводороды. Мы видѣли, что хлоръ способенъ замѣщать водородъ въ водѣ, въ сѣрнистомъ водородѣ SH_2, въ амміакѣ, въ водородистомъ фосфорѣ PH_3 и т. д. Подобнымъ образомъ хлоръ и бромъ дѣйствуютъ и на углеводороды, замѣщая въ нихъ водородъ пай за паемъ:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 2Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2HCl \text{ и т. д.}$$

Процессъ этотъ называютъ *замѣщеніемъ* или *металепсіею*.

Такимъ способомъ получаются изъ болотнаго газа CH_4 продукты: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ — хлороформъ, и CCl_4 — четырех-хлористый углеродъ. Послѣдній представляетъ безцвѣтную эфирную жидкость, кипящую при 77°. Плотность пара 77 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ CCl_4 = 153,6. Дѣйствіемъ воды эти хлоропродукты не разлагаются.

Тѣло C_2Cl_6, получаемое изъ углеводорода этана C_2H_6, представляетъ твердую массу, которая плавится и кипитъ при 182°, разлагаясь на C_2Cl_4 и Cl_2.

Четырех-охлоренный этиленъ. C_2Cl_4 есть жидкость кипящая при 122°.

Бромъ и іодъ даютъ аналогичные продукты замѣщенія, которые подробно разсматриваются въ органической химіи.

---

2. Кремній.

Si = 28.

Кремній (Silicium) послѣ кислорода есть самый распространенный на землѣ элементъ. Въ видѣ кремневаго ангидрида (SiO_2) онъ входитъ въ составъ многихъ минераловъ (силикатовъ) и почти всѣхъ горныхъ породъ. Въ свободномъ состояніи онъ получается черезъ разложеніе фтористаго кремнія $SiFl_4$ или кремнефтористаго калія K_2SiFl_6 металлическимъ натріемъ или каліемъ:

$$K_2SiFl_6 + 4K = 6KFl + Si.$$

Выщелачивая сплавленную массу водою, получаютъ кремній въ видѣ бураго, *аморфнаго* порошка. Накаленный на воздухѣ, онъ сгараетъ яркимъ свѣтомъ въ кремневый ангидридъ SiO_2.

Другое, *кристаллическое видоизмѣненіе* кремнія получаютъ, если къ смѣси K_2SiFl_6 и натрія прибавить еще цинку; тогда выдѣлившійся кремній растворяется въ сплавленномъ цинкѣ и, при охлажденіи, выдѣляется въ кристаллахъ правильной системы, изоморфныхъ съ алмазомъ. Эти кристаллы имѣютъ сѣростальной цвѣтъ и металлическій блескъ; уд вѣсъ ихъ = 2,49. Они плавятся при температурѣ плавленія стали. Кристаллическій кремній весьма постояненъ; не окисляется при накаливаніи въ кислородѣ и не измѣняется азотной кислотою и селитрою. Въ кипящемъ растворѣ ѣдкаго кали онъ растворяется, выдѣляя водородъ и образуя соль кремневой кислоты:

$$Si + 4KHO = K_4SiO_4 + 2H_2.$$

При сплавленіи съ углекаліевой солью кремній выдѣляетъ углеродъ.

Водородистый кремній SiH_4, аналогъ болотнаго газа CH_4, получается, подобно водородистому мышьяку, дѣйствіемъ соляной кислоты на сплавъ кремнія съ магніемъ. Выдѣляющійся газъ, содержащій примѣсь водорода, имѣетъ непріятный запахъ, воспламеняется на воздухѣ и сгараетъ въ кремневый ангидридъ и воду:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Чистый водородистый кремній, не содержащій водорода, получаютъ, накаливая этиловое производное кремневой кислоты $SiH(O.C_2H_5)_3$ разсматриваемое въ органической химіи. Такой чистый водородистый кремній, при обыкновенномъ давленіи, не воспламеняется на воздухѣ; при меньшемъ же давленіи и въ смѣси съ водородомъ онъ загорается на воздухѣ. При —5° онъ сгущается давленіемъ 70 атмосферъ въ безцвѣтную жидкость.

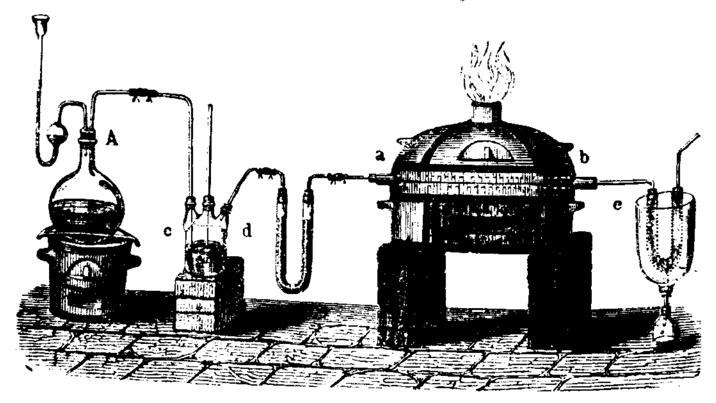
Дѣйствіемъ раствора ѣдкаго кали водородистый кремній разлагается по уравненію:

$$SiH_4 + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 4H_2.$$

При накаливаніи онъ распадается (подобно какъ AsH_3) на кремній и водородъ. Смѣшанный съ хлоромъ, онъ воспламеняется, образуя вѣроятно подобные продукты замѣщенія хлоромъ, какъ болотный газъ.

Четыреххлористый кремній $SiCl_4$ получаютъ дѣйствуя хлоромъ на кремній, или же пропуская хлоръ черезъ накаленную до красна смѣсь кремневаго ангидрида съ углемъ (фиг. 57):

$$SiO_2 + C + 2Cl_2 = SiCl_4 + CO_2.$$



Фиг. 57.

Смѣсь находится въ трубкѣ *ab*, накаливаемой до краснаго каленія. Хлоръ выдѣляемый въ колбѣ *A*, высушивается въ стклянкѣ *c* и трубкѣ *d*; пріемникъ *e* охлажденъ льдомъ.

Перегоняющаяся жидкость безцвѣтна и кипитъ при 57°; уд. вѣсъ ея = 1,52. Она дымится на воздухѣ, разлагаясь водою на кремневую кислоту и хлороводородъ:

$$SiCl_4{}^* + 4H_2O = SiO_4H_4 + 4HCl.$$

Хлористый кремній можетъ служить для установленія атомнаго вѣса кремнія. Анализъ его показываетъ, что на 35,4 частей хлора въ немъ заключается 7 частей кремнія. Полная аналогія кремневыхъ соединеній съ углеродистыми и хлористаго кремнія съ четырех-хлористымъ углеродомъ заставляетъ придавать ему формулу $SiCl_4$; тогда атомный вѣсъ кремнія будетъ $4 \times 7 = 28$:

$$\begin{array}{l} Si \quad = 28 \\ Cl_4 \quad = 141{,}6 = (4 \times 35{,}4) \\ \hline SiCl_4 = 169{,}6 \end{array}$$

* Это и доказывается плотностью пара хлористаго кремнія. Она найдена равной 84,8 (H = 1); слѣдовательно, частичный вѣсъ хлористаго кремнія будетъ $84{,}8 \times 2 = 169{,}6$; а такъ какъ по анализу въ немъ найдено 141,6 частей хлора и 28 ч. кремнія, то атомный вѣсъ кремнія = 28.

Бромистый кремній $SiBr_4$ и **іодистый кремній** SiJ_4 получаются аналогичными способами, какъ и хлористый кремній. Первый представляетъ жидкость, уд. вѣса 2,8, которая затвердѣваетъ при —12° и кипитъ при 153°. Іодистый кремній образуетъ безцвѣтные октаэдры, плавится при 120° и кипитъ при 290°. Водою оба соединенія разлагаются подобно хлористому кремнію.

Кремне-хлороформъ $SiHCl_3$, соотвѣтствующій хлороформу $CHCl_3$, получается при дѣйствіи пятихлористой сурьмы $SbCl_5$ на водородистый кремній:

$$SiH_4 + 3SbCl_5 = SiHCl_3 + 3HCl + 3SbCl_3.$$

Если пропускать сухой хлороводородъ черезъ накаленный кремній, то получается смѣсь $SiCl_4$ и $SiHCl_3$ которую можно раздѣлить дробною перегонкою. Кремнехлороформъ есть жидкость, кипящая при 36°, удѣльнаго вѣса 1,6. Она дымится на воздухѣ, воспламеняется при нагрѣваніи и разлагается водою на кремневую кислоту и хлороводородъ. подобнымъ образомъ содержатся *кремне-іодоформъ* $SiHJ_3$ и *кремне-бромоформъ* $SiHBr_3$. Существуетъ также соединеніе Si_2J_6, соотвѣтствующее C_2Cl_6; изъ него мы видимъ, что кремній подобно углероду способенъ образовать частицы съ двумя паями кремнія.

Фтористый кремній $SiFl_4$ образуется при дѣйствіи фтористаго водорода на кремнеземъ SiO_2:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Для приготовленія его обыкновенно берутъ смѣсь фтористаго кальція и толченаго стекла, и обливаютъ ее сѣрной кислотою. Дѣйствіемъ сѣрной кислоты на фтористый кальцій выдѣляется HFl (стр. 42), который затѣмъ дѣйствуетъ на кремнеземъ стекла по вышеуказанному уравненію; газъ собираютъ надъ ртутью.

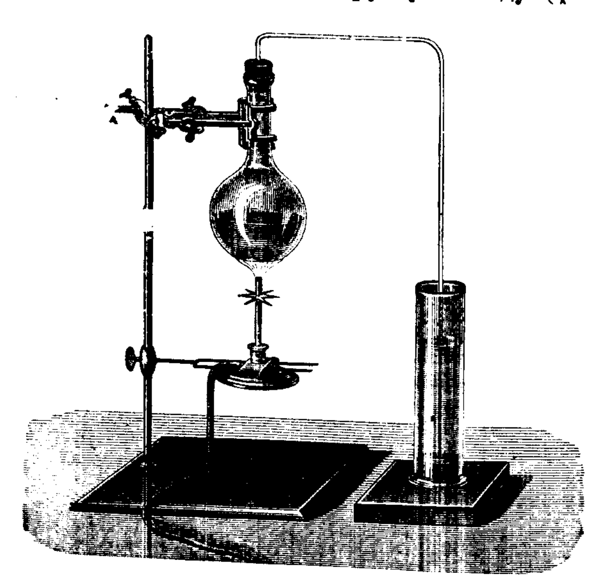
Фтористый кремній есть газъ весьма остраго запаха, сильно дымящійся на воздухѣ. Плотность его = 3,57 (воздухъ = 1) или 52 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $SiFl_4 = 104$.

Весьма характерно его содержаніе къ водѣ; онъ разла-

гается ею, образуя кремне-фтороводородъ $SiFl_6H_2$ и кремневую кислоту:

$$3SiFl_4 + 4H_2O = 2SiFl_6H_2 + SiO_4H_4.$$

Для полученія кремне-фтороводорода, кремне-фтористый газъ, получаемый вышеуказаннымъ способомъ, пропускаютъ чрезъ газоотводную трубку въ воду (фиг. 58).



Фиг. 58.

Такъ какъ выдѣляющаяся въ водѣ студенистая кремневая кислота можетъ засорить трубку, то, для избѣжанія этого, нижній конецъ ея погружаютъ въ слой ртути. Полученную студенистую кремневую кислоту отцѣживаютъ отъ воднаго раствора кремне-фтористаго водорода.

Кремнефтористый водородъ $SiFl_6H_2$ или $SiFl_4.2FlH$ извѣстенъ только въ водномъ растворѣ. Водный растворъ имѣетъ сильно кислую реакцію, дымится на воздухѣ и разлагается при сильномъ сгущеніи на $SiFl_4$ и $2HFl$. По химическому характеру кремнефтористый водородъ есть кислота, образующая съ окислами металловъ соли, въ

которыхъ 2 пая водорода замѣщены металлами; изъ этихъ солей каліевая и баріевая соли отличаются нерастворимостью въ водѣ.

Третій извѣстный членъ углеродной группы, **олово**, стоитъ къ кремнію и углероду въ такомъ же отношеніи, какъ сурьма къ элементамъ группы фосфора:

N = 14	P = 41	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

Элементъ углеродной группы, соотвѣтствующій мышьяку азотной группы—неизвѣстенъ (срав. таблицу элементовъ, сгруппированныхъ по ихъ атомному вѣсу). Этимъ объясняется рѣзкій переходъ отъ кремнія къ олову. Подобно сурьмѣ, но еще въ высшей степени, олово проявляетъ уже металлическій характеръ и составляетъ переходъ къ настоящимъ металламъ. По физическимъ свойствамъ олово настоящій металлъ; съ водородомъ оно не соединяется. Не смотря на то, во всѣхъ почти его соединеніяхъ проявляется явная аналогія съ кремніемъ и углеродомъ.

3. Олово.

Sn = 118.

Олово (Stannum) встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ двуокиси или оловяннаго ангидрида SnO_2 (*оловянный камень*). Для добыванія изъ него олова (по общему способу полученія металловъ изъ окисловъ) его накаливаютъ съ углемъ:

$$SnO_2 + C = Sn + CO_2.$$

Получаемое такимъ образомъ олово содержитъ, въ видѣ примѣсей, желѣзо и нѣкоторые другіе металлы. Для очищенія его сплавляютъ при низкой температурѣ, при чемъ чистое олово стекаетъ. Олово добываемое на Индѣйскихъ островахъ почти совершенно чисто, англійское же олово содержитъ слѣды мышьяка и мѣди.

Олово есть бѣлый, довольно мягкій металлъ съ серебристымъ блескомъ; уд. вѣсъ его=7,3. Оно имѣетъ кри-

сталлическое сложеніе; при сгибаніи оловянныхъ прутьевъ слышенъ особенный звукъ, происходящій отъ взаимнаго тренія кристаллическихъ частичекъ. Оно весьма мягко и тягуче, и легко плющится въ тонкіе листы (*листовое олово* или *станніоль*). При 200° олово дѣлается хрупкимъ и тогда легко измельчается. Оно плавится при 228° и перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ; накаленное на воздухѣ оно сгараетъ весьма яркимъ бѣлымъ свѣтомъ, образуя двуокись олова SnO_2. При обыкновенной температурѣ олово не окисляется и вообще весьма постоянно, вслѣдствіе чего употребляется для луженія мѣдныхъ и желѣзныхъ котловъ.

Въ горячей соляной кислотѣ олово растворяется, выдѣляя водородъ и образуя двухлористое олово $SnCl_2$

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Крѣпкой азотной кислотою окисляется въ оловянную кислоту. Съ галоидами прямо соединяется.

Четыреххлористое олово $SnCl_4$ образуется дѣйствіемъ хлора на нагрѣтое олово. Безцвѣтная жидкость, съ уд. вѣсомъ 2,27, дымящаяся на воздухѣ; кипитъ при 115°. Плотность пара его = 130 (H = 1), соотвѣтственно формулѣ $SnCl_4 = 260$. Съ небольшимъ количествомъ воды образуетъ кристаллическое соединеніе $SnCl_4 + 3H_2O$, которое въ избыткѣ воды легко растворяется, а при кипяченіи раствора разлагается на мета-оловянную кислоту (SnO_3H_2) и хлороводородъ:

$$SnCl_4 + 3H_2O = SnO_3H_2 + 4HCl.$$

Четыреххлористое олово имѣетъ солеобразный характеръ, и содержится подобно хлористымъ металламъ; оно соединяется съ хлористыми щелочными металлами, образуя такъ называемыя двойныя соли, напр:

$$SnCl_4.2KCl \text{ и } SnCl_4.2NH_4Cl.$$

Послѣднее соединеніе употребляется въ ситцепечатаніи подъ названіемъ Pinksalt'a.

Бромистое олово $SnBr_4$ образуетъ бѣлую кристаллическую массу. **Іодистое олово** SnI_4, получаемое нагрѣваніемъ олова съ іодомъ при 40°, кристаллизуется въ оранжевокрасныхъ октаэдрахъ, плавится при 146° и кипитъ при 295°.

Фтористое олово $SnFl_4$, неизвѣстное въ свободномъ состояніи образуетъ съ фтористыми металлами двойныя соединенія, к. т. $SnFl_6K_2$, сходныя съ кремнефтористыми солями ($SiFl_6K_2$).

Двухлористое олово $SnCl_2$ получается раствореніемъ олова въ крѣпкой соляной кислотѣ. При испареніи раствора оно кристаллизуется съ двумя частицами кристаллизаціонной воды $SnCl_2 + 2H_2O$, которыя оно теряетъ при 100°. Оно употребляется въ красильномъ искуствѣ какъ протрава, подъ названіемъ *оловянной соли*. Безводное хлористое олово плавится при 250° и перегоняется при красно-калильномъ жарѣ. Плотность паровъ = 189(H=1), что соотвѣтствуетъ молекулярной формулѣ $Sn_2Cl_4 = 378$. Съ хлористыми металлами хлористое олово образуетъ двойныя соли, к. т. $SnCl_2.2(NH_4Cl)$.

Избыткомъ воды двухлористое олово частью разлагается. Растворъ дѣйствуетъ сильно раскисляющимъ образомъ, поглощаетъ кислородъ воздуха и мутится, выдѣляя хлорокись олова $SnCl_2O$. Съ хлоромъ $SnCl_2$ соединяется въ $SnCl_4$.

Въ предъидущемъ мы разсмотрѣли четыре группы элементовъ, обнимающія всѣ такъ называемые металлоиды (за исключеніемъ бора). Въ каждой группѣ послѣдніе элементы, съ наибольшимъ атомнымъ вѣсомъ, проявляютъ уже металлическій характеръ, особенно въ свободномъ состояніи. Это ясно обнаруживается надъ оловомъ и надъ сурьмою и мышьякомъ; теллуръ и селенъ въ кристаллическомъ видоизмѣненіи имѣютъ явно металлическій видъ; наконецъ и іодъ проявляетъ металлическій блескъ. Соразмѣрно съ проявленіемъ металличности ослабляется сродство къ водороду; водородныя соединенія іода, теллура, сурьмы и мышьяка весьма непрочны и легко разлагаются, а олово, подобно почти всѣмъ металламъ, не способно соединяться съ водородомъ.

Замѣчательное соотношеніе между атомными вѣсами элементовъ этихъ четырехъ группъ, которымъ вмѣстѣ съ тѣмъ опредѣляется ихъ характеръ, выражается въ слѣдующей таблицѣ:

C = 12	N = 14	O = 16	Fl = 19
Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
—	As = 75	Se = 79	Br = 80
Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127.

Отношенія эти подробнѣе будутъ разсматриваемы при періодической системѣ элементовъ.

Атомы и Молекулы.

При изученіи водородистыхъ соединеній элементовъ четырехъ группъ нами были установлены слѣдующія формулы:

CH_4	NH_3	OH_2	FlH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
—	AsH_3	SeH_2	BrH
—	SbH_3	TeH_2	JH.

Такъ какъ эти формулы имѣютъ коренное значеніе и служатъ для дальнѣйшихъ важныхъ выводовъ, то мы приведемъ здѣсь въ совокупности тѣ данныя и соображенія, на основаніи которыхъ онѣ были выведены.

Фактъ соединенія элементовъ по постояннымъ многократнымъ отношеніямъ, обнаруженный анализомъ и синтезомъ химическихъ соединеній, объясняется проще всего предложеніемъ о существованіи элементарныхъ атомовъ и о способности ихъ соединяться между собою въ большемъ или меньшемъ количествѣ (стр. 45—48). Существованіе изомеровъ и аллотропическихъ модификацій можетъ быть объяснимо только атомистическимъ сложеніемъ вещества (стр. 68). Для опредѣленія же числа атомовъ въ сложномъ соединеніи, а слѣдовательно, и относительнаго атомнаго вѣса элементовъ, эти факты не представляютъ положительныхъ основаній. Вопросъ можетъ быть рѣшенъ только другими фактическими данными; между ними прежде всего выступаютъ удѣльные вѣса газовъ и паровъ, и объемныя отношенія, по которымъ они химически взаимнодѣйствуютъ.

Физическія и химическія свойства газообразныхъ тѣлъ

неизбѣжно приводятъ къ заключенію, что газы и пары состоятъ изъ маленькихъ частичекъ, называемыхъ молекулами, отдѣленныхъ другъ отъ друга равными для всѣхъ газовъ разстояніями, и что, слѣдовательно, въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое количество молекулъ. *Молекулы поэтому суть наименьшія частицы или количества, существующія въ газахъ въ свободномъ состояніи.* Ихъ относительныя количества поэтому прямо выражаются удѣльными вѣсами газовъ (см. стр. 58). Молекулы сложныхъ тѣлъ состоятъ изъ атомовъ, слѣдовательно, атомные вѣса элементовъ могутъ быть выведены изъ молекулярныхъ вѣсовъ. *Атомный вѣсъ будетъ наименьшее количество элемента, входящее въ составъ молекулы какого либо соединенія.* Хотя атомные вѣса выше разсмотрѣнныхъ элементовъ выведены только изъ небольшаго числа соединеній, однако всѣ дальнѣйшія изслѣдованія показали, что ни въ одной частицѣ эти элементы не заключаются въ меньшемъ количествѣ. Такъ, кислорода заключается во всѣхъ частицахъ не меньше 16 частей, азота не меньше 14 частей, углерода не меньше 12 ч.,—если наименьшее количество водорода въ соединеніяхъ, т. е. одинъ атомъ его, принятъ за единицу.

Сравнивая удѣльные вѣса или плотности элементовъ въ газообразномъ состояніи съ удѣльными вѣсами происходящихъ изъ нихъ сложныхъ тѣлъ, мы далѣе выводили (стр. 56),—на основаніи положенія, что въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое число молекулъ,—что газообразныя частицы (молекулы) элементовъ состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ. Такъ водородъ, галоиды, кислородъ и азотъ заключаютъ въ частицѣ два атома, сѣра при 500° шесть атомовъ, а фосфоръ и мышьякъ четыре атома:

$$H_2 \quad Cl_2 \quad O_2 \quad S_6 \quad P_4 \quad As_4.$$

Молекулярныя количества всѣхъ тѣлъ въ газообразномъ состояніи наполняютъ равные объемы. Если плотности отнести къ водороду, принятому за единицу (H=1), то молекулярные вѣса вдвое больше плотностей; наоборотъ плотности равняются половинѣ молекулярныхъ вѣсовъ.

Въ подтвержденіе того, что элементы въ свободномъ

состояніи состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, служатъ аллотропическія видоизмѣненія ихъ (стр. 68). Между газообразными элементами намъ извѣстна аллотропія только для кислорода и сѣры; свободный кислородъ состоитъ изъ двухъ атомовъ (O_2), а озонъ изъ трехъ атомовъ (O_3). Сѣра при 1000° состоитъ изъ 2 атомовъ (S_2), а при 500° изъ шести атомовъ (S_6) (стр. 88). Для твердыхъ элементовъ (к. т. для фосфора, мышьяка, углерода), аллотропія представляетъ весьма частое явленіе. Хотя мы не имѣемъ пока точныхъ средствъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса твердыхъ тѣлъ, однако содержаніе сѣры, уплотняющейся при низкихъ температурахъ, и нѣкоторыя другія отношенія, съ большей вѣроятностью указываютъ, что молекулы твердыхъ элементовъ, образующихъ нѣсколько видоизмѣненій, состоятъ изъ большаго числа атомовъ.

Сложный составъ элементовъ далѣе подтверждается болѣе энергичнымъ дѣйствіемъ элементовъ въ состояніи ихъ выдѣленія (стр. 57) и нѣкоторыми другими явленіями, на которыя мы укажемъ въ послѣдствіи.

Опредѣленіе плотности пара есть самое простое средство для установленія молекулярной формулы; но мы имѣемъ еще другой, чисто химическій и даже болѣе общій способъ для достиженія этой цѣли. Такъ какъ молекулы суть наименьшія количества, существующія въ свободномъ состояніи, то весьма вѣроятно, что эти количества также будутъ проявляться при химическихъ реакціяхъ. Дѣйствительно, изученіемъ химическихъ реакцій выводятся тѣже самыя формулы. Такъ, напримѣръ, дѣйствуя хлоромъ на болотный газъ, мы получаемъ тѣло CH_3Cl, изъ чего слѣдуетъ, что въ болотномъ газѣ должны заключаться четыре атома водорода:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Изъ маслороднаго газа C_2H_4 получается тѣло C_2H_3Cl; поэтому составъ его не можетъ выражаться болѣе простою формулою CH_2. Амміакъ, при дѣйствіи іода, образуетъ тѣло NHJ_2; съ хлороводородомъ онъ даетъ нашатырь NH_4Cl:

$$NH_3 + 2J_2 = NHJ_2 + 2HJ$$
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Обѣ реакціи объясняются легко, если амміаку придать формулу NH_3 съ тремя паями водорода. Этимъ же путемъ выводится сложность химическихъ элементовъ; при всѣхъ хорошо изученыхъ реакціяхъ водородъ, галоиды, кислородъ, азотъ и др. вступаютъ во взаимнодѣйствіе, или же выдѣляются, въ количествѣ не меньше двухъ атомовъ, какъ показываютъ слѣдующія уравненія:

$$\underset{\text{Хлорнокаліев. соль.}}{KClO_4} = KCl + 2O_2$$

$$\underset{\text{Азотисто-амміач. соль.}}{NH_4.NO_2} = 2H_2O + N_2$$

$$Ag_2O + \underset{\text{Перекись водорода.}}{H_2O_2} = Ag_2 + H_2O + O_2.$$

Этотъ способъ опредѣленія величины частицъ болѣе общій, чѣмъ первый, основанный на плотности паровъ, такъ какъ онъ примѣняется также къ тѣламъ твердымъ и жидкимъ, не способнымъ превращаться въ паръ. Такъ напр., перекись водорода выражается простѣйшей формулою HO. Однако способъ образованія ея и ея реакціи (см. стр. 84) показываютъ, что частица ея выражается формулою H_2O_2.

Такимъ образомъ химическія реакціи, какъ и плотности паровъ, приводятъ къ тѣмъ же заключеніямъ, относительно существованія и величины атомовъ и молекулъ. Употребляемыя въ химіи атомно-молекулярныя формулы суть только выраженія фактическихъ отношеній; онѣ совершенно независимы отъ теоретическихъ соображеній, но неизбѣжно вызываютъ ихъ.

Атомность элементовъ и химическое строеніе.

Установленныя нами частичныя формулы водородныхъ соединеній приводятъ къ дальнѣйшимъ выводамъ и обобщеніямъ. Мы имѣемъ слѣдующія четыре группы водородныхъ соединеній:

FlH	OH_2	NH_3	CH_4
ClH	SH_2	PH_3	SiH_4
BrH	SeH_2	AsH_3	—
JH	TeH_2	SbH_3	—

Въ каждой группѣ сила сродства, связывающая водородъ, съ повышеніемъ атомнаго вѣса элемента постепенно уменьшается: соединенія высшихъ элементовъ менѣе прочны и легче разлагаются. Однако количество водородныхъ атомовъ, связанныхъ съ однимъ атомомъ другихъ элементовъ, для каждой группы постоянно. Мы поэтому должны приписывать каждому элементу относительно водорода особую функцію сродства, которую называютъ **количественнымъ сродствомъ** или **атомностью** (Werthigkeit или Valenz). Элементы группы фтора называютъ *одноатомными*; элементы кислородъ, сѣра, селенъ, теллуръ—*двуатомными*; азотъ, фосфоръ, мышьякъ и сурьма суть *трехатомны*; углеродъ и кремній *четырехатомны*,—при чемъ количественное сродство атома водорода принято за *единицу атомности*. Галоиды связывающіе водородъ въ количествѣ одного атома, обладаютъ, какъ говорятъ, одной *единицею сродства*, кислородъ и его аналоги двумя, азотъ тремя, а углеродъ четырьмя единицами сродства.

Атомность элементовъ выражаютъ иногда черточками или римской цифрою, поставленными при химическомъ знакѣ:

$$\overset{I}{H} \quad \overset{II}{O} \quad \overset{III}{N} \quad \overset{IV}{C}.$$

Взаимное насыщеніе или химическая связь между двумя единицами сродства выражаютъ знакомъ —, поставленнымъ между двумя химическими знаками:

H — Cl
Хлороводородъ.

H — O — H
Вода.

N(—H)(—H)(—H)
Аммiакъ.

C(—H)(—H)(—H)(—H)
Метанъ.

Въ этихъ формулахъ кислородъ, азотъ, углеродъ или

вообще многоатомные элементы, представляются какъ бы ядрами, вокругъ которыхъ группируются другіе элементы. Единицы сродства ихъ связываютъ единицы сродства водородныхъ атомовъ.

Въ этихъ частицахъ водородъ можетъ быть замѣщенъ другими элементами безъ измѣненія такъ называемаго типа соединенія. При этомъ одноатомные элементы, какъ хлоръ и его аналоги, замѣщаютъ водородъ пай за пай (ср. стр. 147).

$\overset{II}{O}\langle^{H}_{Cl}$ — Хлорноватистая кислота.

$\overset{II}{O}\langle^{Cl}_{Cl}$ — Окись хлора.

$\overset{III}{N}\begin{cases}H\\J\\J\end{cases}$ — Іодистый азотъ.

$\overset{IV}{C}\begin{cases}H\\H\\H\\Cl\end{cases}$ — Хлористый метилъ.

Черезъ замѣщеніе водорода одноатомнымъ металломъ каліемъ получаются соединенія:

K — Cl — Хлористый калій.

$\overset{II}{O}\langle^{H}_{K}$ — Гидратъ калій.

$\overset{III}{N}\begin{cases}H\\H\\K\end{cases}$ — Калій амидъ.

$\overset{IV}{C}\begin{cases}H\\H\\H\\K\end{cases}$ — Калій метилъ.

Двуатомные элементы, напр. кислородъ, могутъ замѣстить два атома водорода:

$\overset{III}{N}\langle^{Cl}_{=O}$ — Хлористый азотилъ.

$\overset{IV}{C}\begin{cases}H\\H\\=O\end{cases}$ — Окись метилена.

$\overset{IV}{C}\langle^{=O}_{=O}$ — Двуокись углерода.

$\overset{IV}{Si}\langle^{=O}_{=O}$ — Двуокись кремнія.

Наконецъ, трехатомный элементъ азотъ способенъ заступать три пая водорода:

$$\overset{IV}{C}\begin{cases}\overset{III}{N}\\H\end{cases} \text{ или } \overset{I}{H}—\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N}.$$

Синеродистый водородъ.

Во всѣхъ этихъ соединеніяхъ сохраняется атомность элементовъ или типъ ихъ.

Количества элементовъ, связывающіяся взаимно, называютъ *эквивалентными*. 1 атомъ хлора соединяется съ однимъ атомомъ водорода; слѣдовательно 35,5 вѣсовыхъ частей хлора эквивалентны 1 части водорода. 1 атомъ кислорода соединяется съ 2 атомами водорода; слѣдовательно 2 части водорода эквивалентны 16 частямъ кислорода, или 1 часть эквивалентна 8 частямъ. Далѣе 1 атомъ азота (14 частей) соединяется съ 3-мя атомами (3 частями) водорода, поэтому 1 часть водорода эквивалентна $^{14}/_3 = 4,66$ частямъ азота и т. д. Эти вѣсовыя количества, соединяющіяся съ одной частью водорода называются *эквивалентными вѣсами*. Изъ предъидущаго понятно, что эквивалентные вѣса суть части атомныхъ вѣсовъ, соотвѣтствующіе единицамъ сродства элементарныхъ атомовъ.

Если поэтому, количество сродства элементовъ относительно водорода (а также и другихъ элементовъ) есть величина постоянная, то спрашивается, что произойдетъ, если мы отъ предѣльныхъ молекулъ, напр. отъ воды H_2O, амміака NH_3 и метана CH_4 отнимемъ по одному паю водорода? Получаемые *остатки* или *группы*:

$$-\overset{II}{O}-H \quad \overset{II}{S}-H \quad -\overset{III}{N}=H_2 \quad -\overset{IV}{C}\equiv H_3,$$

Гидроксилъ. Сульфгидратъ. Амидо. Метилъ.

очевидно не способны существовать въ свободномъ состояніи, такъ какъ одно сродство многоатомнаго элемента не насыщено. Выдѣлившись въ свободномъ состояніи, такія двѣ группы немедленно соединятся между собою свободными сродствами. Такимъ образомъ мы получимъ соединенія:

$$H\overset{II}{O}-\overset{II}{O}H \quad H\overset{II}{S}-\overset{II}{S}H \quad H_2P-PH_2 \quad H_3C-CH_3.$$

Перекись водорода. Двусѣрнистый водородъ. Жидкій фосфористый водородъ. Диметилъ или этанъ.

Къ такому взаимному соединенію особенно склоненъ углеродъ. Если отъ диметила C_2H_6 (стр. 141) отнимемъ одинъ атомъ водорода, то останется группа:

$$C_2H_5 \text{ или } H_3\overset{IV}{C}-\overset{IV}{C}H_2-,$$

въ которой одно сродство углерода не насыщено; она способна снова соединяться съ группою CH_3, образуя тѣло

$$C_3H_8 \text{ и. и } CH_3-CH_2-CH_3.$$

Продолжая этотъ процессъ, какъ бы *цѣпеобразнаго* связыванія углеродныхъ атомовъ, мы получаемъ цѣлый рядъ углеводородовъ C_4H_{10}, C_5H_{12} и т. д. (ср. стр. 141), составленныхъ по общей формулѣ $C_n H_{2n+2}$.

Къ взаимному соединенію между собою способны не только одинаковые остатки, но и различные:

$$H_2\overset{III}{N}-\overset{II}{O}H \quad H_3\overset{IV}{C}-\overset{II}{O}H \quad H_3\overset{IV}{C}-\overset{III}{N}H_2.$$

Гидроксиламинъ. Метиловый спиртъ. Метиламинъ.

Такого связыванія остатковъ или многоатомныхъ атомовъ достигаютъ обыкновенно помощію реакцій обмѣннаго разложенія. Такъ метилъ-гидроксилъ (метиловый спиртъ) получаютъ взаимнодѣйствіемъ іодистаго метила (CH₃J) съ гидрокисью серебра (AgOH):

$$CH_3J + AgOH = CH_3.OH + AgJ,$$

а метиламинъ взаимнодѣйствіемъ іодистаго метила и амміака:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3.NH_2 + HJ.$$

Диметилъ образуется дѣйствіемъ натрія на іодистый метилъ:

$$2CH_3J + Na_2 = CH_3.CH_3 + 2NaJ,$$

при чемъ натрій, соединяясь съ іодомъ, освобождаетъ метиловыя группы, которыя связываются между собою.

Далѣе, въ соединеніяхъ возможна также двойная и тройная связь между многоатомными элементами:

$$\overset{III}{N}=\overset{III}{N}\,(\diagdown\diagup O) \quad H_2\overset{IV}{C}=\overset{IV}{C}H_2 \quad H\overset{IV}{C}\equiv\overset{IV}{C}H$$

Закись азота. Этиленъ (стр. 142). Ацетиленъ (стр. 142).

Полной же взаимной связью получаются свободные элементы:

$$H-H \quad O=O \quad N\equiv N \quad \begin{matrix} P=P \\ | \quad | \\ P=P \end{matrix}$$

Водородъ. Кислородъ. Азотъ. Фосфоръ.

Такой способъ связыванія или насыщенія элементовъ между собою, не *всею массою*, но *отдѣльными единицами*

*

сродства, соразмѣрно ихъ атомности, называется химическимъ строеніемъ тѣлъ. Разумѣется, что это строеніе не изображаетъ дѣйствительнаго расположенія атомовъ въ пространствѣ. Основной принципъ строенія есть тотъ, что *единица сродства одного атома соединяется съ единицею сродства другаго атома.* На основаніи этихъ простыхъ принциповъ предугадывается, объясняется и вмѣстѣ съ тѣмъ ограничивается существованіе огромнаго количества извѣстныхъ и возможныхъ химическихъ соединеній.

Эти простыя отношенія однако нѣсколько усложняются слѣдующими обстоятельствами. Мы видѣли, что между элементами группы азота, фосфоръ и сурьма соединяются съ 3-мя и съ 5-ю атомами хлора и галоидовъ; селенъ, сѣра, и теллуръ съ двумя и четырьмя атомами хлора; а іодъ соединяется съ 1-мъ и 3-мя атомами хлора и съ 5-ю атомами брома или фтора. Только четырехатомные элементы, углеродъ и кремній способны связывать не больше четырехъ атомовъ какъ водорода, такъ и галоидовъ:

$\overset{IV}{CCl_4}$	$\overset{III}{PCl_3}$	$\overset{II}{SCl_2}$	$\overset{I}{JCl}$
—	$\overset{V}{PCl_5}$	$\overset{IV}{SCl_4}$	$\overset{III}{JCl_3}$
—	—	—	$\overset{V}{JFl_5}$.

Слѣдовательно, относительно галоидовъ элементы, за исключеніемъ углерода, не проявляютъ такой постоянной атомности, какъ относительно водорода. Фосфоръ и его гомологи являются трехъ и пяти-атомными; элементы группы сѣры бываютъ дву-и-четырех-атомны; наконецъ іодъ обнаруживаетъ одну, три и пять единицъ сродства.

Эта высшая атомность еще яснѣе проявляется надъ кислородными (или сѣрнистыми) соединеніями металлоидовъ. Мы имѣемъ слѣдующія кислородныя соединенія элементовъ четырехъ разсмотрѣнныхъ группъ, при чемъ члены каждой группы даютъ одинаковыя по типу соединенія:

$\overset{IV}{CO_2}$	$\overset{III}{N_2O_3}$	$\overset{II}{SCl_2}$	$\overset{I}{Cl_2O}$
—	$\overset{V}{N_2O_5}$	$\overset{IV}{SO_2}$	$\overset{III}{Cl_2O_3}$
—	—	$\overset{VI}{SO_3}$	$\overset{V}{J_2O_5}$
—	—	—	$\overset{VII}{J_2O_7}$.

Атомность іода доходитъ тутъ до семи, а атомность элементовъ группы сѣры до шести единицъ сродства. Элементы азотъ, фосфоръ и мышьякъ, какъ въ соединеніи съ кислородомъ, такъ и съ хлоромъ проявляютъ не больше пяти единицъ сродства. Наконецъ углеродъ какъ съ водородомъ, такъ и съ хлоромъ и кислородомъ проявляетъ не больше четырехъ единицъ сродства. Изъ всего этого мы заключаемъ, что *атомность не есть абсолютное свойство, присущее элементамъ самимъ по себѣ* (подобно атомному вѣсу), но что она *является какъ функція взаимнаго вліянія различныхъ элементовъ.* Въ общихъ чертахъ можно различать двоякаго рода атомность: *атомность относительно водорода* и *атомность относительно кислорода и галоидовъ* (или вообще электроотрицательныхъ элементовъ). Первая для всѣхъ элементовъ есть величина постоянная: для $Cl = 1$, для $O = 2$, для $N = 3$, для $C = 4$. Относительно же кислорода (и галоидовъ) количественное сродство или атомность большинства элементовъ является величиною измѣнчивою: она мѣняется, какъ видно изъ приведенныхъ формулъ, для элементовъ хлорной группы отъ 1 къ 3 къ 5 и къ 7, для элементовъ кислородной группы отъ 3 къ 4 и къ 6, — а для фосфора и его аналоговъ отъ 3 къ 5. При томъ мы замѣчаемъ, что максимальная атомность элементовъ четырехъ группъ постепенно возрастаетъ отъ $C = 4$ до $Cl = 7$. Мы увидимъ въ послѣдствіи, что такая измѣнчивость атомности стоитъ въ близкой связи съ положеніемъ, занимаемымъ элементами въ періодической системѣ, основанной на величинѣ атомнаго вѣса элементовъ.

Въ вышеизложенномъ видѣ понятіе объ атомности представляется съ чисто эмпирической точки воззрѣнія. Существуетъ однако дру-

гое воззрѣніе, по которому атомность для всѣхъ элементовъ есть величина *постоянная*. По этому воззрѣнію настоящую атомность слѣдуетъ выводить только изъ водородистыхъ соединеній; тогда галоиды всегда одноатомны, элементы кислородной группы двуатомны, а элементы группы азота всегда трех-атомны. Чтобы объяснить строеніе всѣхъ соединеній на основаніи постоянной атомности дѣлаютъ разныя предположенія. Въ кислородныхъ соединеніяхъ принимаютъ цѣпеобразную связь двуатомныхъ кислородныхъ атомовъ, подобно тому какъ сцѣпляются углеродные атомы, — как это выражается въ слѣдующихъ формулахъ:

$$\overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{I}{Cl}$$

Триокись хлора.

$$\overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-H$$

Хлорная кислота.

$$\overset{II}{S}<\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

Двуокись сѣры

$$\overset{II}{S}<\begin{matrix}O\diagdown\\ \quad O\\O\diagup\end{matrix}$$

Триокись сѣры.

$$\overset{II}{S}<\begin{matrix}O-O-H\\O-O-H\end{matrix}$$

сѣрная кисл.

$$O=\overset{III}{N}-O-O-O-\overset{III}{N}=O$$

Пятиокись азота

$$O=\overset{III}{N}-O-O-H$$

Азотная кислота

Однако такой способъ воззрѣнія не можетъ быть поддерживаемъ въ виду явной измѣнчивости атомности элементовъ въ соединеніяхъ съ галоидами, и законности въ образованіи кислородныхъ соединеній, выражающейся въ періодической системѣ элементовъ. Кромѣ того, принимая въ этихъ кислотныхъ окислахъ подобное же сцѣпленіе кислородныхъ атомовъ, какъ въ непрочныхъ перекисяхъ, оказывается непонятнымъ, что высшіе окислы и кислоты (к. т. ClO_4H, SO_4H_2, NO_3H) болѣе постоянны, чѣмъ низшіе.

Для объясненія другихъ соединеній на основаніи постоянной атомности установляютъ различіе между *атомистическими* соединеніями и *молекулярными*. Атомистическими называютъ такія соединенія, въ которыхъ атомы прямо связаны между собою. Молекулярныя же соединенія воображаютъ составленными изъ двухъ или нѣсколькихъ цѣльныхъ частицъ, связанныхъ силою молекулярнаго сродства. Такъ соединенія PCl_5, SCl_4, JCl_3, разсматриваютъ какъ продукты сочетанія атомистическихъ соединеній PCl_3, SCl_2 JCl, съ частицами хлора:

$PCl_3.Cl_2$ Пятихлористый фосфоръ — $SCl_2.Cl_2$ Четырех-хлористая сѣра — $JCl\,Cl_2$ Трех-хлористый іодъ

Доказательство тому, что эти соединенія составлены иначе, чѣмъ настоящія атомистическія соединенія, видѣли въ томъ, что онѣ при превращеніи въ паръ распадаются на составныя частицы. Полагали, что молекулярныя соединенія не существуютъ въ парообразномъ состояніи. Однако, какъ мы уже видѣли, (стр. 125), распаденіе тѣлъ PCl_5, SCl_4 бываетъ только постепенное, увеличивающееся съ повышеніемъ температуры; при низкихъ температурахъ онѣ существуютъ въ парообразномъ состояніи неизмѣненными. Да-

лѣе, и нѣкоторыя несомнѣнно атомистическія соединенія, к. т. H_2SO_4, HNO_3, при превращеніи въ паръ распадаются на болѣе простыя частицы (ср. сѣрную кислоту). Особенно доказательно для пятиатомности фосфора существованіе газообразнаго пятифтористаго фосфора (PFl_5). Подобное же летучее соединеніе съ 5-ю атомами фтора образуетъ и іодъ (JFl_5 — стр. 45). Допустить, что и молекулярныя соединенія способны существовать въ парообразномъ состояніи, значило бы совершенно уничтожить предполагаемое различіе между атомистическими и молекулярными соединеніями. Но существуютъ и парообразныя соединенія, которыя никоимъ образомъ нельзя разсматривать какъ соединенія молекулярныя.

Такъ для вольфрама, кромѣ WCl_6 и $WOCl_4$, существуетъ еще WCl_5, а для молибдена, вполнѣ сходнаго съ вольфрамомъ, также извѣстно летучее пятихлористое соединеніе $MoCl_5$. Далѣе и ванадій образуетъ летучія соединенія $VdOCl_3$ и $VdCl_4$.

Соли амміака, по постоянной атомности, разсматриваютъ не какъ аммоніевыя соединенія ($\overset{V}{N}H_4Cl$, $\overset{V}{N}H_4.NO_3$), но какъ продукты сочетанія амміака съ кислотами:

$$NH_3.HCl \qquad NH_3.HNO_3 \qquad (NH_3)_2\,SH_2,$$

при чемъ совершенно пренебрегается полной ихъ аналогіей съ солями металловъ. Наконецъ, свойства многихъ соединеній, к. т.

$$\overset{V}{P}OCl_3,\ (CH_3)_3\overset{IV}{S}.OH,\ (CH_3)_2\overset{IV}{S}O,\ (CH_3)_4\overset{V}{N}.OH,$$

никакимъ образомъ не могутъ быть объясняемы на основаніи постоянной (водородной) атомности элементовъ.

Слѣдуетъ замѣтить, что пока мы еще не можемъ обойтись безъ допущенія такъ называемыхъ молекулярныхъ сочетаній. Въ многихъ случаяхъ, особенно для соединеній съ кристаллизаціонной водою, мы употребляемъ формулы сочетанныя, сопоставляя отдѣльныя молекулы, соединеніемъ которыхъ произошли эти соединенія. Такъ гидратъ сѣрной кислоты мы изображаемъ формулою $SO_4H_2 + H_2O$ или $SO_4H_2.H_2O$. Однако не подлежитъ сомнѣнію, что всѣ подобныя соединенія должны быть объясняемы на основаніи высшей атомности элементовъ (ср. высшіе гидраты кислотъ). Ученіе о постоянной атомности пренебрегаетъ всѣми такими соединеніями, объясняя только такъ называемыя атомистическія соединенія,—между тѣмъ какъ общепринятое теперь ученіе объ измѣнчивой атомности старается объединить всѣ извѣстныя соединенія.

Во всякомъ случаѣ требуется имѣть въ виду, что суть химической связи и причина количественнаго сродства или атомности элементовъ намъ вполнѣ еще догадочны, и что по этому ни постоянная атомность, ни допущеніе измѣнчивой атомности, не представляетъ настоящаго послѣдняго объясненія. Пока мы еще не имѣемъ гипотезы относительно истинной причины химическаго сродства, наша задача можетъ только заключаться въ томъ, чтобы сводить

измѣнчивыя отношенія атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ подъ общіе взгляды. Гипотезѣ о постоянной атомности слѣдовало дать предпочтеніе какъ наиболѣе простой; но она оказалась неудовлетворительной. Установляя коренныя различія (между атомистическими и молекулярными соединеніями) гдѣ такихъ не имѣется, она болѣе не совмѣстима съ коренными принципами метода индукціи. Допущеніе же измѣнчивой атомности старается обобщить всѣ факты, ничего не предрѣшая. Она находитъ поразительную аналогію въ содержаніи углеводородныхъ группъ или радикаловъ. Въ органической химіи излагается, что изъ предѣльныхъ частицъ (напр. C_2H_6) отнятіемъ водородныхъ атомовъ производятся группы (C_2H_5, C_2H_4, C_2H_3, C_2H_2.) съ постепенно возрастающей атомностью, подобно тому какъ атомность возрастаетъ отъ фтора къ углероду (или отъ хлора къ кремнію) съ пониженіемъ атомнаго вѣса (Fl = 19, O = 16, N=14, C = 12). Мы знаемъ далѣе, что группа C_2H_3 является 1—и 3—атомною, группа C_2H_2 2—и 4—атомною и т. д. Имѣется много доводовъ предполагать, что химическіе элементарные атомы не суть послѣднія недѣлимыя, но что они составлены сгущеніемъ одной и той же субстанціи.

Вышеизложенные принципы химическаго строенія яснѣе и послѣдовательнѣе всего проявляются надъ углеродомъ. Безчисленное множество углеродистыхъ соединеній, разсматриваемыхъ въ органической химіи, объясняется четырех-атомностью углерода и способностью его соединяться отдѣльными единицами сродства. Въ другихъ соединеніяхъ, называемыхъ минеральными, явленія атомности болѣе сложны и до сихъ поръ менѣе обслѣдованы; но и для нихъ мы замѣчаемъ явное проявленіе аналогичныхъ законностей, значительно облегчающихъ ихъ изученіе. Ученіе объ атомности и химическомъ строеніи есть первый опытъ выраженія и объясненія закона многократныхъ пропорцій на основаніи свойствъ отдѣльныхъ элементарныхъ атомовъ. Выражая только фактическія отношенія, это ученіе не можетъ быть отвергнуто, но требуетъ дальнѣйшаго развитія.

КИСЛОРОДНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ МЕТАЛЛОИДОВЪ.

Соединенія металлоидовъ съ кислородомъ почти всѣ имѣютъ кислотный характеръ; взаимнодѣйствуя съ водою, они образуютъ кислоты:

$$J_2O_7 + H_2O = 2JO_4H.$$
Семиокись іода — Іодная кислота.

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$
Триокись сѣры — Сѣрная кислота

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3.$$
Пятиокись фосфора — Фосфорная кисл.

Обратно, изъ кислотъ, черезъ отнятіе элементовъ воды, могутъ быть получены соотвѣтствующіе окислы; поэтому они и называются *ангидридами* соотвѣтствующихъ кислотъ: J_2O_7 ангидридомъ іодной кислоты или іоднымъ ангидридомъ, SO_3 сѣрнымъ ангидридомъ, P_2O_5 фосфорнымъ ангидридомъ и т. д.

Черезъ замѣщеніе въ кислотахъ водорода металлами получаются соли. Смотря по количеству водородныхъ атомовъ, способныхъ къ такому замѣщенію, кислоты бываютъ *одноосновныя*, *дву-и трехосновныя* и т. д.

Подобно металлоидамъ металлы обладаютъ различной атомностью; одноатомные металлы, калій, натрій, замѣщаютъ по одному атому водорода—многоатомные металлы по нѣсколько. Поэтому многоатомные металлы способны соединять по нѣсколько кислотныхъ остатковъ. Этимъ объясняется значеніе химическихъ формулъ, напр. слѣдующихъ солей:

$$NO_3\overset{I}{K} \qquad (NO_3)_2\overset{II}{Cu} \qquad (NO_3)_3\overset{III}{Bi}.$$
Азотно-каліевая соль. — Азотно-мѣдная соль. — Азотно-висмутовая соль.

$$SO_4K_2 \qquad SO_4\overset{II}{Ca}$$
Сѣрно-каліевая соль. — Сѣрно-кальціевая соль.

Знаки металловъ въ соляхъ ставятъ или въ началѣ или въ концѣ формулъ для солей; въ послѣднемъ случаѣ этимъ желаютъ выразить, что атомы металловъ связаны съ кислородомъ.

1. Кислородныя соединенія галоидовъ.

За исключеніемъ фтора, неспособнаго соединяться съ кислородомъ, галоиды хлоръ, бромъ и іодъ образуютъ ангидриды и кислоты, которые вполнѣ аналогичны между собою (подобно водороднымъ соединеніямъ), хотя не для каждаго галоида извѣстны всѣ соотвѣтствующіе члены. Кислоты галоидовъ заключаютъ одинъ атомъ водорода, способный замѣщаться металлами; онѣ поэтому одноосновны.

Для хлора извѣстны слѣдующіе ангидриды и кислоты:

Ангидриды:	*Кислоты:*
Cl_2O	$ClOH$ Хлорноватистая.
Cl_2O_3	ClO_2H Хлористая.
(Cl_2O_5)	ClO_3H Хлорноватая.
(Cl_2O_7)	ClO_4H Хлорная.

Ангидриды Cl_2O_5 и Cl_2O_7 (соотвѣтствующіе ангидридамъ J_2O_5 и J_2O_7) еще не получены, но существуетъ тѣ- [illegible] O_4, смѣшанный ангидридъ хлористой и хлорнова- [illegible]стъ.

Строеніе этихъ соединеній выражается формулами:

$Cl{-}\overset{II}{O}{-}H$ Хлорноватистая кисл.

$Cl{-}\overset{II}{O}{-}Cl$ Хлорноватистый ангидридъ.

$O\overset{III}{Cl}{-}OH$ Хлористая кисл.

$O\overset{III}{Cl}{-}O{-}\overset{III}{Cl}O$ Хлористый ангидридъ.

$O_2\overset{V}{Cl}{-}OH$ Хлорноватая кисл.

$O_2\overset{V}{Cl}{-}O{-}\overset{V}{Cl}O_2$ Хлорноватый ангидридъ.

$O_3\overset{VII}{Cl}{-}OH$ Хлорная кисл.

$O_3\overset{VII}{Cl}{-}O{-}\overset{VII}{Cl}O_3$ Хлорный ангидридъ.

$O\overset{III}{Cl}{-}O{-}\overset{V}{Cl}O_2$, Хлористо-хлорноватый ангидридъ.

Въ кислотахъ принимаютъ группу OH (водяной остатокъ или гидроксилъ), водородъ которой можетъ быть замѣщенъ металлами, при дѣйствіи металловъ или основаній. Другую же группу, связанную въ кислотахъ съ группою OH, называютъ *кислотнымъ радикаломъ* или *кислотнымъ остаткомъ*. Въ ангидридахъ два кислотныхъ остатка связаны посредствомъ одного атома кислорода. Реагируя съ водою, частица ихъ распадается на двѣ частицы кислоты, напр.:

$$\begin{matrix} ClO \\ ClO \end{matrix}{>}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}O = 2\ ClO.OH.$$

Окись хлора Cl_2O или ангидридъ хлорноватистой кислоты, получается, если струю сухаго хлора пропускать черезъ охлажденную трубку, наполненную сухой окисью ртути:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + OCl_2$$

Выдѣляющійся газъ пропускаютъ черезъ изогнутую стеклянную трубку, погруженную въ охладительную смѣсь; сгущается краснобурая жидкость съ запахомъ хлора. Она кипитъ при $+ 20°$ превращаясь въ желтый паръ, плотность котораго $= 43{,}4$ ($H = 1$), соотвѣтственно частичной формулѣ $Cl_2O = 86{,}8$. Окись хлора дѣйствуетъ сильно окисляющимъ и бѣлящимъ образомъ. Она весьма непостоянна и разлагается уже черезъ нѣсколько часовъ на хлоръ и кислородъ. Въ водѣ окись хлора растворяется, образуя хлорноватистую кислоту:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}{>}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}O = 2ClOH.$$

Дѣйствіемъ соляной кислоты она разлагается на воду и хлоръ:

$$Cl_2O + 2HCl = H_2O + 2Cl_2.$$

Хлорноватистая кислота $ClOH$ извѣстна только въ водномъ растворѣ и въ видѣ солей. Растворъ ея удобнѣе всего получаютъ, пропуская хлоръ черезъ воду, къ которой размѣшана свѣже-осажденная окись ртути; растворъ можетъ быть очищенъ перегонкою. Сгущенный растворъ имѣетъ желтый цвѣтъ, легко разлагается и дѣйствуетъ

сильно окисляющимъ образомъ. Бѣлящая способность хлорноватистой кислоты вдвое больше хлора, такъ какъ эта кислота при своемъ разложенiи выдѣляетъ вдвое больше кислорода:

$$Cl_2 + H_2O = 2ClH + O$$
$$2HClO = 2ClH + O_2$$

Хлорноватая кислота есть кислота весьма слабая, не способная разлагать угольныя соли. Соли ея, называемыя *бѣлильными солями*, получаются дѣйствiемъ хлора на ѣдкiя щелочи, на холоду:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O.$$

Перегоняя водные растворы этихъ солей съ разведенною азотною кислотою, можно получить растворъ хлорноватистой кислоты.

Если взболтать водный растворъ хлорноватистой кислоты съ ртутью, то выдѣляется бѣлый осадокъ, состава $HgO.HgCl_2$, растворимый въ соляной кислотѣ (соли хлорноватистой кислоты осаждаютъ окись ртути HgO). Реакцiя эта служитъ для отличенiя хлорноватистой кислоты отъ хлора, который при тѣхъ же условiяхъ осаждаетъ однохлористую ртуть $HgCl$, нерастворимую въ соляной кислотѣ.

Хлористый ангидридъ Cl_2O_3 или $\begin{matrix} ClO \\ ClO \end{matrix} > O$ образуется, если на хлорновато-калiевую соль ($KClO_3$) дѣйствовать разведенной азотной кислотою, въ присутствiи вещества способнаго отнять кислородъ, к. т. мышьяковистаго ангидрида As_2O_3:

$$2ClO_3H = Cl_2O_3 + H_2O + O_2.$$

При слабомъ нагрѣванiи смѣси выдѣляется зеленовато желтый газъ, способный сгущаться въ жидкость при—20°. Хлористый ангидридъ представляетъ красно-бурую жидкость, которая кипитъ около 0° и легко разлагается; при нагрѣванiи выше 50° сильно взрываетъ. Въ водѣ онъ растворяется, образуя **хлористую кислоту** ClO_2H, которая съ ѣдкими щелочами даетъ соли; свободная кислота весьма непостоянна:

Хлорноватую окись Cl_2O_4 или $\begin{matrix} ClO \\ ClO_2 \end{matrix} > O$ слѣдуетъ разсматривать какъ смѣшанный ангидридъ хлористой и хлорноватой кислотъ, такъ какъ она при разложенiи водою или щелочами образуетъ эти двѣ кислоты:

$$\begin{matrix} ClO_2 \\ ClO \end{matrix} > O + H_2O = \underset{\text{Хлористая кислота.}}{ClO.OH} + \underset{\text{Хлорноватая кислота.}}{ClO_2.OH.}$$

Тѣло это получается, если хлорноватокалiевую соль ($KClO_3$) смѣшать на холоду съ сѣрной кислотою; при слабомъ нагрѣванiи выдѣляется темно желтый газъ съ сладковатымъ запахомъ, который при—20° сгущается въ красно-оранжевую жидкость, кипящую при + 9°.

Плотность *газа* найдена=33 (H = 1), слѣдовательно, частица *газа* выражается формулою ClO_2 (= 67). Однако частица *жидкаго тѣла*, весьма вѣроятно, соотвѣтствуетъ удвоенной формулѣ Cl_2O_4; это подтверждается вышеуказаннымъ способомъ разложенiя его водою, а также полной аналогiею его съ азотноватымъ ангидридомъ, для котораго доказана диссоцiацiя жидкихъ частицъ N_2O_4 въ газообразныя NO_2.

Хлорноватая окись дѣйствуетъ сильно окислительно; она весьма непостоянна и легко взрываетъ при дневномъ свѣтѣ. Сильное окислительное дѣйствiе этого газа, даже подъ водою, можно показать слѣдующимъ вполнѣ безопаснымъ опытомъ. Въ стеклянный бокалъ съ водою бросаютъ немного бертолетовой соли $KClO_3$ и кусочекъ желтаго фосфора; затѣмъ приливаютъ изъ пипетки, погруженной до дна бокала, сѣрной кислоты по каплѣ. Тогда фосфоръ загорается подъ водою дѣйствiемъ выдѣлившейся хлорноватой окиси. Если къ смѣси $KClO_3$ съ сахаромъ прибавить крѣпкой сѣрной кислоты, то она сгараетъ со вспышкою.

Хлорноватая кислота $HClO_3$ или $ClO_2.OH$ получается разложенiемъ воднаго раствора барiевой соли хлорноватой кислоты $Ba(ClO_3)_2$ сѣрной кислотою:

$$(ClO_3)_2\overset{II}{Ba} + SO_4H_2 = SO_4\overset{II}{Ba} + 2ClO_3H.$$

Сѣрнобаріевая соль выдѣляется въ видѣ нерастворимаго осадка, который отцѣживаютъ отъ раствора, содержащаго хлорноватую кислоту. Растворъ можетъ быть сгущенъ подъ воздушнымъ насосомъ до уд. вѣса = 1,28. Такой растворъ содержитъ около 40 процентовъ кислоты и представляетъ маслянистую жидкость, которая разлагается уже при 40° на хлоръ, кислородъ и хлорную кислоту ClO_4H. Сгущенный растворъ дѣйствуетъ сильно окисляющимъ образомъ: сѣра, фосфоръ, спиртъ загораются въ немъ. Дѣйствіемъ соляной кислоты хлорноватая кислота и ея соли разлагаются на хлоръ и воду:

$$ClO_3H + 5HCl = 3H_2O + 3Cl_2.$$

Соли хлорноватой кислоты получаются, вмѣстѣ съ хлористыми металлами, если на крѣпкіе нагрѣтые растворы ѣдкихъ щелочей дѣйствовать хлоромъ:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Получаемая каліевая соль, называемая бертолетовой солью, употребляется, между прочимъ, для добыванія кислорода.

Хлорная кислота $HClO_4$ или $ClO_3.OH$ есть самое постоянное изъ кислородныхъ соединеній хлора. Она образуется, какъ мы видѣли, разложеніемъ хлорноватой кислоты; однако удобнѣе она получается изъ солей ея. Если бертолетову соль слабо прокалить, то получается хлорнокаліевая соль:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Если эту соль нагрѣть съ 4-мя частями сѣрной кислоты, то перегоняется хлорная кислота:

$$2KClO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2ClO_4H.$$

Безводная хлорная кислота есть желтоватая подвижная жидкость, которая сильно дымится на воздухѣ и имѣетъ удѣльный вѣсъ = 1,78 при 15°. Она кипитъ при 110°. Такую кислоту нельзя сохранять, такъ какъ она черезъ нѣсколько дней разлагается съ сильнымъ взрывомъ. Въ

прикосновеніи съ фосфоромъ, бумагою, углемъ и съ другими органическими тѣлами она взрываетъ. На кожѣ производитъ обжоги.

Въ водѣ хлорная кислота растворяется съ шипѣніемъ и даетъ съ одной частицею воды кристаллическій гидратъ $HClO_4 + H_2O$, который плавится при 50°; игольчатые кристаллы дымятся на воздухѣ и расплываются. Второй гидратъ $HClO_4 + 2H_2O$ представляетъ густую маслянистую жидкость, похожую на сѣрную кислоту, и кипитъ при 208°. Онъ получается сгущеніемъ воднаго раствора хлорной и хлорноватой кислотъ. Если кристаллическій гидратъ подвергнуть перегонкѣ, то онъ разлагается на безводную кислоту и на второй гидратъ ея:

$$2(HClO_4 + H_2O) = HClO_4 + HClO_4.2H_2O$$

Бромъ образуетъ съ кислородомъ и водородомъ слѣдующія кислоты:

$BrOH$ Бромноватистая кислота.
BrO_3H Бромноватая кислота.
BrO_4H Бромная кислота.

Онѣ вполнѣ аналогичны кислотамъ хлора. Ангидриды этихъ кислотъ пока еще не получены.

Бромноватистая кислота $BrOH$ образуется при дѣйствіи воднаго раствора брома на окись ртути:

$$HgO + 2Br_2 + H_2O = HgBr_2 + 2HOBr.$$

Растворъ можетъ быть перегнанъ въ безвоздушномъ пространствѣ; онъ имѣетъ всѣ свойства раствора хлорноватистой кислоты.

Бромноватая кислота, $HBrO_3$. Соли ея получаются при дѣйствіи брома на растворы ѣдкихъ щелочей, при нагрѣваніи:

$$6KHO + 3Br_2 = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O.$$

Свободная кислота, получаемая разложеніемъ баріевой соли сѣрной кислотою, извѣстна только въ водномъ растворѣ.

Бромная кислота $HBrO_4$ получается дѣйствіемъ брома на хлорную кислоту, при чемъ бромъ прямо вытѣсняетъ хлоръ:

$$2HClO_4 + Br_2 = 2HBrO_4 + Cl_2.$$

Сгущенный растворъ ея представляетъ густую маслянистую жидкость.

Іодъ образуетъ слѣдующія кислородныя соединенія:

J_2O_5 — JO_3H Іодноватая кисл.
J_2O_7 — JO_4H Іодная кислота

Іодноватая кислота HJO_3. Соли ея образуются подобно солямъ соотвѣтствующихъ кислотъ брома и хлора, если іодъ растворять при нагрѣваніи въ ѣдкихъ щелочахъ:

$$6KHO + 3J_2 = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Свободную кислоту получаютъ, окисляя іодъ крѣпкой азотной кислотою. Весьма замѣчательно образованіе ея при дѣйствіи іода на хлорноватую и бромноватую кислоты, при чемъ іодъ прямо замѣщаетъ хлоръ и бромъ:

$$2HClO_3 + J_2 = 2HJO_3 + Cl_2.$$

По испареніи воднаго раствора она кристаллизуется въ гексагональныхъ таблицахъ. Она дѣйствуетъ сильно окисляющимъ образомъ, отдавая весь кислородъ. Дѣйствіемъ іодоводородной кислоты она разлагается по уравненію:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O.$$

При нагрѣваніи до 170° она разлагается на воду и ангидридъ.

$$2JO_3H = J_2O_5 + H_2O.$$

Іодноватый ангидридъ J_2O_5 есть бѣлый порошокъ, который при 300° распадается на іодъ и кислородъ. Растворяясь въ водѣ ангидридъ снова даетъ кислоту.

Іодная кислота HJO_4 образуется дѣйствіемъ іода на хлорную кислоту:

$$2HClO_4 + J_2 = 2HJO_4 + Cl_2$$

По сгущеніи воднаго раствора она кристаллизуется съ двумя частицами воды ($HJO_4 + 2H_2O$). Кристаллы расплываются на воздухѣ. Нагрѣтые до 130° они плавятся и разлагаются на воду и іодный ангидридъ:

$$2HJO_4.2H_2O = J_2O_7 + 5H_2O,$$

который далѣе разлагается на кислородъ и іодноватый ангидридъ J_2O_5. (ср. далѣе іодно-натріевую соль).

Кислородныя соединенія галоидовъ представляютъ нѣкоторыя замѣчательныя законности. Между тѣмъ какъ

сродство галоидовъ къ водороду уменьшается съ повышеніемъ ихъ атомнаго вѣса; сродство кислорода на оборотъ возрастаетъ отъ хлора до іода. Фторъ не способенъ соединяться съ кислородомъ; соединенія хлора и брома мало постоянны и въ свободномъ состояніи большей частью неизвѣстны, между тѣмъ какъ іодъ образуетъ наиболѣе прочныя соединенія. Соотвѣтственно этому въ высшихъ кислородныхъ соединеніяхъ хлоръ вытѣсняется бромомъ, а бромъ іодомъ,—между тѣмъ какъ въ соединеніяхъ галоидовъ съ водородомъ и металлами, іодъ и бромъ вытѣсняются хлоромъ (ср. стр. 41 и 42).

Далѣе въ кислородныхъ соединеніяхъ замѣчается та особенность, что постоянство ихъ возрастаетъ съ количествомъ кислородныхъ атомовъ. Низшія кислоты, $ClOH$, ClO_2H, $BrOH$, даже въ соляхъ весьма непостоянны; онѣ имѣютъ только слабо кислотный характеръ и вытѣсняются изъ солей даже угольной кислотою. Высшія же кислоты ClO_4H, BrO_4H, JO_4H, въ которыхъ проявляется максимальная атомность (ср. 165) галоидовъ, наиболѣе прочны и энергичны. Мы увидимъ въ послѣдствіи, что и для элементовъ группы сѣры и азота кислородныя соединенія, соотвѣтствующія ихъ максимальной атомности, наиболѣе прочны.

---

2. Кислородныя соединенія элементовъ группы сѣры.

Элементы: сѣра, селенъ, теллуръ образуютъ водородныя соединенія съ 2-мя паями водорода; точно также и кислородныя кислоты ихъ содержатъ два атома водорода:

$$H_2S \quad H_2SO_3 \quad H_2SO_4.$$

Въ этихъ кислотахъ, какъ и въ водородистыхъ соединеніяхъ, два пая водорода могутъ быть замѣщены металлами; онѣ суть *двуосновны*. Черезъ замѣщеніе одного водорода происходятъ такъ называемыя *кислыя* соли, а замѣщеніемъ обоихъ водородовъ получаются *среднія соли*:

$KHSO_4$ — Кислая сѣрнокаліевая соль.
K_2SO_4. — Средняя сѣрнокаліевая соль.

Кислородныя соединенія сѣры.

	SO_2H_2 Гидросѣрнист. кисл.
SO_2 Сѣрнистый ангидридъ.	SO_3H_2. Сѣрнистая кислота.
SO_3 Сѣрный ангидридъ	SO_4H_2. Сѣрная кислота.

Кромѣ этихъ, такъ сказать, нормальныхъ соединеній существуютъ еще другія болѣе сложныя, которыя мы разсмотримъ затѣмъ.

Строеніе ихъ можетъ быть выражено формулами:

$\overset{IV}{S}O_2$ Сѣрнистый ангидридъ.	$\overset{IV}{S}O \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ *) Сѣрнистая кисл.	$\overset{VI}{S}O_3$ Сѣрный ангидритъ.	$\overset{VI}{S}O_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ Сѣрная кислота.

Сѣрнистый ангидридъ SO_2, или двуокись сѣры, образуется при сожиганіи сѣры или сѣрнистыхъ металловъ на воздухѣ или въ кислородѣ:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Такое окисленіе сѣры происходитъ также при нагрѣваніи ея съ нѣкоторыми окислами, легко отдающими кислородъ, к. т. съ окисью мѣди CuO, съ перекисью марганца MnO_2. Для добыванія сѣрнистаго ангидрида въ лабораторіяхъ, удобнѣе всего сѣрную кислоту нагрѣвать въ колбѣ съ мѣдью или со ртутью:

$$2H_2SO_4 + Hg = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Подобное разложеніе сѣрной кислоты происходитъ также при нагрѣваніи ея съ углемъ, при чемъ вмѣстѣ съ сѣрнистымъ газомъ, выдѣляется и угольный газъ (CO_2):

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

*) Строеніе сѣрнистой кислоты, вѣроятно выражается формулою $H - SO_2 - OH$; одинъ водородъ въ ней связанъ съ сѣрою, другой съ кислородомъ въ видѣ водянаго остатка. Это вытекаетъ изъ разсмотрѣнія органическихъ соединеній сѣрнистой кислоты. Въ соединеніяхъ же неорганическихъ вѣроятно, существуютъ оба случая строенія, такъ что въ нихъ слѣдуетъ различать двѣ различныхъ кислоты симметричную и несимметричную.

Получаютъ по этому смѣсь двухъ газовъ, которую только трудно можно отдѣлить.

По причинѣ легкой растворимости сѣрнистаго газа въ водѣ, его собираютъ надъ ртутью.

Сѣрнистый ангидридъ есть безцвѣтный газъ съ извѣстнымъ удушливымъ запахомъ. Плотность его = 32 ($H = 1$), соотвѣтственно частичной формулѣ $SO_2 = 64$. Онъ сгущается при —15°, или же при обыкновенной температурѣ подъ давленіемъ двухъ атмосферъ, въ жидкость удѣльнаго вѣса 1,45, которая кипитъ при —10°. Испаряясь, жидкій сѣрнистый ангидридъ поглощаетъ много тепла; если на ртуть, находящуюся въ фарфоровой чашкѣ, налить слой жидкаго сѣрнистаго ангидрида и испареніе его ускорить токомъ воздуха, то ртуть замерзаетъ. Вода растворяетъ около 50 объемовъ сѣрнистаго газа, который, при нагрѣваніи раствора, снова выдѣляется. Растворъ имѣетъ всѣ химическія свойства газа.

Сѣрнистый ангидридъ обладаетъ большимъ сродствомъ къ кислороду. Прямое соединеніе сухаго газа съ кислородомъ происходитъ подъ вліяніемъ губчатой платины *); если слегка нагрѣтую смѣсь двухъ объемовъ SO_2 и одного объема кислорода пропускать черезъ трубку, наполненную губчатой платиной, то получается ангидридъ сѣрной кислоты:

$$\underset{\text{2 объема}}{2SO_2} + \underset{\text{1 объемъ.}}{O_2} = 2SO_3.$$

Въ водномъ растворѣ сѣрнистый ангидридъ медленно поглощаетъ кислородъ воздуха, превращаясь въ сѣрную кислоту:

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4.$$

Галоиды: хлоръ, бромъ и іодъ быстро окисляютъ сѣр-

*) Вмѣсто губчатой платины употребляютъ платинированный аміантъ, получаемый высушиваніемъ и накаливаніемъ аміанта, пропитаннаго растворами хлорной платины и нашатыря.

нистый ангидридъ въ одномъ растворѣ въ сѣрную кислоту; бурый растворъ іода поэтому обезцвѣчивается:

$$SO_2 + 2H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Сродство галоида къ водороду и сѣрнистой кислоты къ кислороду, обусловливаетъ здѣсь разложеніе частицы воды. На этомъ и основывается окисляющее дѣйствіе галоидовъ (ср. стр. 28).

Подобнымъ образомъ сѣрнистый ангидридъ прямо отнимаетъ кислородъ отъ многихъ соединеній богатыхъ кислородомъ: онъ служитъ сильнымъ *раскисляющимъ* реактивомъ, при чемъ самъ ангидридъ *окисляется* въ сѣрную кислоту. Такъ, хромовая кислота раскисляется въ окись хрома, красный растворъ марганцовой кислоты превращается въ безцвѣтную соль закиси марганца. Многія органическія краски и пигменты обезцвѣчиваются имъ. Поэтому сѣрнистый ангидридъ употребляется для бѣленія шерстяныхъ и шелковыхъ тканей, которыя разрушаются хлоромъ (ср. стр. 28). При всѣхъ этихъ явленіяхъ сѣрнистая кислота окисляется въ сѣрную кислоту. Обратное явленіе, раскисленіе сѣрнистаго ангидрида, происходитъ при дѣйствіи на него сѣроводорода, при чемъ выдѣляется свободная сѣра:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 2S.$$

При дѣйствіи солнечнаго свѣта на смѣсь равныхъ объемовъ сѣрнистаго ангидрида и хлора получается соединеніе, называмое *хлористымъ сульфуриломъ* SO_2Cl_2:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

Это есть безцвѣтная жидкость съ удушливымъ запахомъ, которая дымится на воздухѣ и кипитъ при 77°. Водою она разлагается на хлороводородъ и сѣрную кислоту:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2{<}^{OH}_{OH} + HCl.$$

Если дѣйствовать сухимъ сѣрнистымъ ангидридомъ на нагрѣтый пятихлористый фосфоръ, то происходитъ слѣдующая реакція:

$$SO_2 + PCl_5 = PCl_3O + SOCl_2.$$

Получаемое тѣло $SOCl_2$, называемое **хлористымъ тіониломъ**, можно разсматривать какъ сѣрнистый ангидридъ, въ которомъ одинъ пай кислорода замѣщенъ двумя паями хлора. Это есть безцвѣтная жидкость съ острымъ запахомъ, кипящая при 78°. Водою она разлагается на хлороводородъ и сѣрнистую кислоту:

$$SOCl_2 + 2H_2O = SO{<}^{OH}_{OH} + 2HCl.$$

Сѣрнистая кислота H_2SO_3, неизвѣстная въ свободномъ состояніи, вѣроятно заключается въ водномъ растворѣ сѣрнистаго ангидрида. Если насыщенный растворъ охлаждать до 0°, то кристаллизуются кубы состава ($SO_2 + 15H_2O$) или ($H_2SO_3 + 14H_2O$). Сѣрнистая кислота двуосновна и даетъ два ряда солей: кислыя $KHSO_3$ и среднія K_2SO_3. Соли эти получаются дѣйствіемъ основаній на растворъ ангидрида. Выдѣленная изъ солей, болѣе сильными кислотами, сѣрнистая кислота распадается на воду и ангидридъ ея:

$$K_2SO_3 + 2HCl = 2KCl + SO_2 + H_2O.$$

Если на растворъ сѣрнистой кислоты дѣйствовать цинкомъ, то послѣдній растворяется, не выдѣляя однако водорода; при этомъ получается желтая жидкость, которая способна обезцвѣчивать растворы индиго и лакмуса. Шютценбергеръ показалъ, что эти свойства присущи заключающейся въ растворѣ особой кислотѣ, состава SO_2H_2, которую онъ назвалъ **водородо-сѣрнистой кислотою.** Она образуется дѣйствіемъ водорода, выдѣленнаго цинкомъ, на другую частицу сѣрнистаго ангидрида:

$$SO_2 + H_2O + Zn = ZnSO_3 + H_2$$
$$SO_2 + H_2 = SO_2H_2.$$

Въ водномъ растворѣ эта кислота получается разложеніемъ солей ея сѣрной кислотою. Растворъ имѣетъ оранжевый цвѣтъ и мало постояненъ; онъ скоро мутится, выдѣляя сѣру. Бѣлящая способность этой низшей кислоты сѣры, напоминаетъ подобное же дѣйствіе низшихъ степеней окисленія хлора и брома.

Соли водородо-сѣрнистой кислоты болѣе постоянны. Натріевая соль имѣетъ составъ SO_2HNa. Второй пай водорода (подобно тому какъ въ фосфористой кислотѣ H_3PO_2) не удается замѣстить металлами. Кислота по этому одноосновна; строеніе ея можно выразить формулою HSO.OH. Растворы солей ея поглощаютъ кислородъ воздуха, превращаясь въ соли сѣрнистой кислоты.

$$KHSO_2 + O = KHSO_3.$$

Ангидридъ сѣрной кислоты SO_3, или триокись сѣры, образуется, какъ мы видѣли, прямымъ соединеніемъ сѣрнистаго ангидрида съ кислородомъ подъ вліяніемъ губчатой платины (стр. 179). Онъ получается при слабомъ нагрѣваніи дымящейся, такъ называемой *нордгаузенской* сѣрной кислоты; выдѣлившіеся бѣлые пары сгущаются въ охлаждаемомъ пріемникѣ въ видѣ бѣлой волокнистой массы, съ шелковистымъ блескомъ; уд. вѣсъ ея = 1,95. Плавится около 16° и кипитъ при 46°. При сохраненіи превращается въ другую модификацію, которая плавится выше 50°.

По новѣйшимъ изслѣдованіямъ оба видоизмѣненія представляютъ не чистый сѣрный ангидридъ, но заключаютъ не много воды. Чистый ангидридъ получается осторожною повторенною перегонкою обыкновеннаго шелковистаго ангидрида въ запаянной трубкѣ. Онъ представляетъ подвижную жидкость, удѣльнаго вѣса 1,440 при 16°, которая затвердѣвая кристаллизуется длинными прозрачными иглами, похожими на селитру. Кристаллы плавятся при 14,8° и кипятъ при 46,2°. Поглощая незначительное количество влаги, они превращаются въ бѣлый волокнистый (такъ называемый) обыкновенный ангидридъ.

Сѣрный ангидридъ сильно дымится на воздухѣ и жадно поглощаетъ воду. Брошенный въ воду, онъ растворяется съ сильнымъ шипѣніемъ, образуя сѣрную кислоту: $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$. Паръ его при пропусканіи черезъ накаленныя трубки разлагается на SO_2 и кислородъ.

Если въ сѣрномъ ангидридѣ растворить сѣру (сѣрный цвѣтъ) то выдѣляются голубыя капельки, застывающія въ малахитовидную массу. Это есть **полуторная окись сѣры** S_2O_3, строеніе которой, вѣроятно, выражается формулою $SO_2 \langle {O \atop S} \rangle$ Нагрѣваніемъ она легко разлагается на SO_2 и сѣру. Водою она разлагается на H_2SO_4, SO_2 и сѣру. Въ дымящейся сѣрной кислотѣ растворяется съ голубымъ цвѣтомъ.

Сѣрная кислота H_2SO_4. Сѣрная кислота издавна извѣстна и добывалась прежде накаливаніемъ желѣзнаго купороса $FeSO_4$ (стр. 187). Она имѣетъ обширное техническое примѣненіе и добывается въ громадныхъ количествахъ почти исключительно по такъ называемому англійскому или *камерному процессу*. Процессъ этотъ основанъ на окисленіи сѣрнистаго ангидрида SO_2 въ сѣр-

ную кислоту. Сѣру или желѣзный колчеданъ FeS_2 обжигаютъ въ печахъ. Образовавшійся сѣрнистый газъ, вмѣстѣ съ воздухомъ, проводятъ въ рядъ пространныхъ камеръ, сдѣланныхъ изъ спаянныхъ свинцовыхъ листовъ (свинецъ не разъѣдается сѣрной кислотою); кромѣ того, въ камеры впускается азотная кислота и водяной паръ. Взаимнодѣйствіемъ этихъ веществъ, — сѣрнистаго ангидрида, воздуха, азотной кислоты и воды, перемѣшивающихся въ камерахъ, образуется сѣрная кислота, которая собирается на дно камеръ.

Происходящій въ камерахъ химическій процессъ весьма сложенъ и обусловливается количествами взаимнодѣйствующихъ веществъ и температурою. Проще всего его можно выразить слѣдующимъ образомъ. Азотная кислота въ присутствіи воды окисляетъ сѣрнистый ангидридъ въ сѣрную кислоту, превращаясь сама въ окись азота (NO):

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Окись азота, дѣйствіемъ кислорода воздуха (проникающаго въ камеры вмѣстѣ съ сѣрнистымъ газомъ) и паровъ воды снова превращается въ азотную (и азотистую) кислоту:

$$2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3,$$

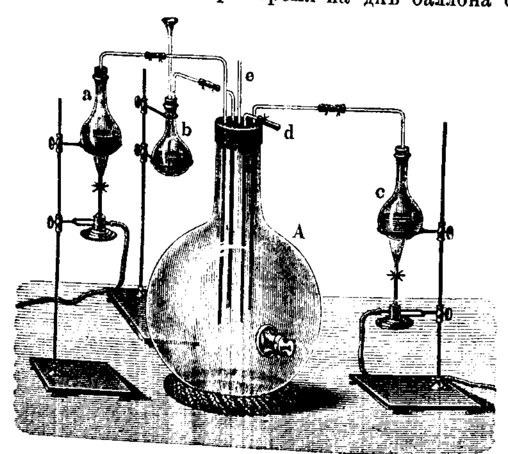
которая дѣйствуетъ на новое количество сѣрнистаго газа. Такимъ образомъ, по видимому, одно и тоже количество азотной кислоты, въ присутствіи достаточнаго количества воздуха и воды, способно превращать неограниченное количество сѣрнистаго ангидрида въ сѣрную кислоту; окись азота (и другіе его окислы) при этомъ служитъ передавателемъ кислорода. Однако въ дѣйствительности, вмѣстѣ съ окисью азота, образуются при этомъ процессѣ и небольшія количества закиси азота N_2O и азота, которые уже не окисляются кислородомъ воздуха. Поэтому, для поддержанія реакціи, требуется постоянное прибавленіе, хотя и небольшаго количества, азотной кислоты.

Камерный процессъ добыванія сѣрной кислоты весьма наглядно представляется въ слѣдующемъ лабораторномъ опытѣ (Фиг. 59). Большой стеклянный баллонъ A замѣняетъ свинцовую камеру; въ горло его, помощію пробки, вставлено нѣсколько стеклянныхъ трубочекъ для притока газовъ. Въ колбочкѣ *a* выдѣляютъ сѣрнистый ангидридъ, нагрѣвая сѣрную кислоту со ртутью или съ мѣдными стружками. Колбочка *b* служитъ для полученія струи окиси азота NO; для этого мѣдныя стружки, содержащіяся въ колбочкѣ, обливаютъ нѣсколько разведенной азотной кислотою. Въ колбочкѣ *c* кипятятъ воду для образованія водяныхъ паровъ. Трубка *e* служитъ для притока воздуха, а трубка *d* для отвода азота и избытка газовъ. Окись азота, смѣшиваясь въ баллонѣ A съ воздухомъ, обра-

зуетъ съ кислородомъ его бурые пары двуокиси азота (NO_2), которая въ присутствіи водяныхъ паровъ переводитъ сѣрнистый ангидридъ въ сѣрную кислоту:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

Образовавшаяся окись азота (NO) съ кислородомъ воздуха снова даетъ двуокись азота, которая окисляетъ новое количество сѣрнистаго ангидрида. Черезъ нѣкоторое время на днѣ баллона собирается



Фиг. 59.

густая жидкость — сѣрная кислота. Если при этомъ опытѣ сначала не впускать водяныхъ паровъ, то взаимнодѣйствіемъ SO_2, NO, кислорода и влаги воздуха образуется соединеніе $SO_2\begin{matrix} \diagup OH, \\ \diagdown O.NO \end{matrix}$ называемое нитро-сульфоновой кислотою, которое отлагается на стѣнкахъ баллона въ видѣ бѣло-снѣжныхъ кристалловъ. Эти кристаллы, называемые *камерными*, отлагаются также въ камерахъ при техническомъ производствѣ сѣрной кислоты, если бываетъ недостаточный притокъ водяныхъ паровъ. Избыткомъ воды кристаллы эти разлагаются на сѣрную кислоту и азотистую кислоту.

При нагрѣваніи они отдаютъ воду и образуютъ ангидридъ $S_2O_5\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$, кристаллическое тѣло, перегоняющееся при 360° безъ измѣненія.

Получаемая въ камерахъ сѣрная кислота, называема *камерною*, показываетъ по ареометру Боме не болѣе 50°, т. е. она имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,5 и содержитъ около 60% H_2SO_4 и 40% воды. Сгущеніе камерной кислоты производится сначала въ открытыхъ свинцовыхъ чренахъ,

гдѣ ее сгущаютъ до уд. вѣса 1,72 (60° по Боме). Дальнѣйшее удаленіе воды требуетъ болѣе высокой температуры, при которой уже свинецъ разъѣдается кислотою; поэтому окончательное сгущеніе ея производится въ стеклянныхъ ретортахъ или въ платиновомъ кубѣ, пока температура кислоты не достигнетъ до 320° Ц.; при этомъ вода испаряется, а оставшаяся кислота сливается. Такая кислота, встрѣчающаяся обыкновенно въ продажѣ, носитъ названіе *англійской кислоты* или *купоросного масла*. Она имѣетъ уд. вѣсъ 1,83 (66° по Боме) и содержитъ еще около 8 процентовъ воды и небольшое количество свинца и мышьяка. Если ее перегонять, то сначала переходитъ водная сѣрная кислота, а при 330° перегоняется почти безводная кислота, заключающая только 1,5% воды; она имѣетъ уд. вѣсъ 1,854 при 0°, или 1,842 при 12°, и кипитъ при 330°. Такая кислота, охлажденная до — 35°, выдѣляетъ бѣлые кристаллы, которые послѣ многократной кристаллизаціи плавятся при +10,5°. Это есть совершенно *безводная сѣрная кислота*, имѣющая формулу H_2SO_4. Если ее нагрѣвать, то уже при 40° она начинаетъ выдѣлять бѣлые пары сѣрнаго ангидрида; она закипаетъ при 290°, температура затѣмъ повышается и при 330° перегоняется кислота съ 1,5% воды.

Эти данныя показываютъ, что сѣрная кислота уже при слабомъ нагрѣваніи разлагается или диссоціируется на SO_3 и H_2O, которые при охлажденіи снова соединяются. Это доказывается также плотностью пара, которая найдена = 24,5. Нормальная плотность, отвѣчающая частичной формулѣ $H_2SO_4 = 98$, должна бы быть $\frac{98}{2} = 49$, найденная половинная плотность объясняется распаденіемъ H_2SO_4 на двѣ частицы SO_3 и H_2O:

$$\underset{\text{1 объемъ}}{H_2SO_4} = \underset{\text{1 об.}}{SO_3} + \underset{\text{1 объемъ}}{H_2O}.$$

Обыкновенная сѣрная кислота (англійская) представляетъ густую, тяжелую маслянистую жидкость. При охлажденіи до 0° она кристаллизуется въ видѣ большихъ шестигранныхъ призмъ, имѣющихъ составъ ($H_2SO_4 + H_2O$); кристаллы эти плавятся при + 8°,5 и выдѣляютъ воду при 205°. *Второй гидратъ* сѣрной кислоты, $SO_4H_2 + 2H_2O$,

отвѣчающій наибольшему сжатію, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,62 и отдаетъ воду при 195°.

Сѣрная кислота обладаетъ большимъ сродствомъ къ водѣ; она жадно поглощаетъ влагу воздуха, почему и употребляется для высушиванія газовъ и для эксикаторовъ. Она смѣшивается съ водою съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла, при чемъ замѣчается сжатіе, максимумъ котораго соотвѣтствуетъ второму гидрату. Сродство сѣрной кислоты къ водѣ столь велико, что она отнимаетъ элементы ея отъ веществъ, не заключающихъ воды въ готовомъ состояніи, образуя воду. Многія органическія вещества состоятъ изъ углерода, водорода и кислорода: отнимая отъ нихъ водородъ и кислородъ (элементы воды), останется углеродъ; поэтому сѣрная кислота обугливаетъ многія органическія вещества к. т. сахаръ, бумагу, древесину. Изъ спирта C_2H_6O, какъ мы видѣли, она образуетъ маслородный газъ C_2H_4 (стр. 142).

Если пропускать пары сѣрной кислоты черезъ накаленный до красна кирпичъ, то она разлагается на сѣрнистый ангидридъ, воду и кислородъ:

$$H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + O.$$

На этомъ разложеніи основанъ техническій способъ добыванія кислорода; образуемый SO_2 поглощаютъ водою и снова превращаютъ въ сѣрную кислоту. При нагрѣваніи многія вещества, к. т. сѣра, фосфоръ, уголь и нѣкоторые металлы (мѣдь, ртуть) раскисляютъ сѣрную кислоту въ сѣрнистый ангидридъ (ср. стр. 178). Сѣрная кислота растворяетъ почти всѣ металлы, образуя съ ними соли; только платина и свинецъ не измѣняются ею. Она представляетъ весьма сильную кислоту, которая способна вытѣснять почти всѣ другія кислоты изъ солей ихъ, почему она и употребляется для добыванія соляной. азотной и другихъ кислотъ. Сѣрная кислота двуосновна, заключаетъ два водяныхъ остатка и образуетъ два ряда солей. Изъ этихъ солей сѣрнобаріевая соль $BaSO_4$ характеруется полной нерастворимостью въ водѣ и кислотахъ, почему она и служитъ для обнаруженія и слѣдовъ сѣрной кислоты.

Двусѣрная или пиросѣрная кислота $H_2S_2O_7$. Если отъ двухъ частицъ сѣрной кислоты отнять одну частицу воды, то получится тѣло $H_2S_2O_7$. Образованіе и строеніе его могутъ быть выражены формулами:

$$\begin{array}{l} SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ \\ SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} SO_2 - OH \\ \quad > O \\ SO_2 - OH \end{array}$$

Двусѣрная кислота.

Заключая два водяныхъ остатка, тѣло это будетъ представлять двуосновную кислоту; кромѣ того, по способу образованія, это есть ангидридъ. Мы увидимъ, что почти всѣ многоосновныя кислоты, к. т. хромовая $CrO_2(OH)_2$, фосфорная $PO(OH)_3$, способны образовать подобныя производныя, которыя называются *ангидро-* или *пиро-кислотами*.

Двусѣрная кислота заключается въ *дымящейся сѣрной кислотѣ*, называемой также *нордгаузенской* и добываемой сухой перегонкою желѣзнаго купороса $FeSO_4$. Она представляетъ густую дымящуюся жидкость уд. вѣса = 1,9, которую можно разсматривать какъ растворъ сѣрнаго ангидрида въ сѣрной кислотѣ ($H_2SO_4 + SO_3$). Если ее нагрѣвать, то она выдѣляетъ сѣрный ангидридъ. При охлажденіи же ея выдѣляются бѣлые кристаллы *двусѣрной кислоты* $H_2S_2O_7$, которые плавятся при 35°. При нагрѣваніи двусѣрная кислота выдѣляетъ сѣрный ангидридъ; обратно она можетъ быть получена раствореніемъ ангидрида въ сѣрной кислотѣ. На этомъ и основано добываніе дымящейся сѣрной кислоты, которую можно разсматривать какъ растворъ SO_3 или $H_2S_2O_7$ въ сѣрной кислотѣ. При накаливаніи обезвоженнаго желѣзнаго купороса, образуются окись желѣза, двуокись и триокись сѣры ($2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$), которая, поглощаясь небольшимъ количествомъ воды, образуетъ дымящуюся кислоту.

Въ новѣйшее время, по способу Винклера, дымящуюся сѣрную кислоту добываютъ въ техникѣ и слѣдующимъ образомъ: смѣсь SO_2

и O_2, получаемую накаливаніемъ сѣрной кислоты (стр. 186) и освобожденную отъ водяного пара пропусканіемъ черезъ коксовую башню съ сѣрной кислотою, пропускаютъ черезъ накаленный платинированный аміантъ (стр. 179); образуемый при этомъ SO_3 поглащаютъ сѣрной кислотою. Этимъ способомъ получаютъ совершенно чистую двусѣрную кислоту $H_2S_2O_7$, представляющую бѣлую кристаллическую массу.

Двусѣрная кислота жадно соединяется съ водою, образуя сѣрную кислоту. Соли ея, $Me_2S_2O_7$, образуются нагрѣваніемъ кислыхъ солей сѣрной кислоты:

$$2HKSO_4 - H_2O = K_2S_2O_7.$$

При дальнѣйшемъ накаливаніи онѣ распадаются на SO_3 и среднія соли сѣрной кислоты.

Хлорангидриды сѣрной кислоты. Хлорангидридами называются тѣла, происходящія отъ гидратовъ замѣщеніемъ водяного остатка хлоромъ; обратно дѣйствіемъ воды хлорангидриды образуютъ кислоты:

$$SO_2 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + 2H_2O = SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + 2HCl.$$

Общій способъ образованія хлорангидридовъ состоитъ въ дѣйствіи пятихлористаго фосфора на кислоты. Сѣрная кислота содержитъ два водяныхъ остатка, поэтому она способна давать два хлорангидрида. **Первый хлорангидридъ** сѣрной кислоты $SO_2 \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$ получается дѣйствіемъ 1 частицы PCl_5 на 1 част. сѣрной кислоты.

$$SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + PCl_5 = SO_2 \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases} + PCl_3O + HCl.$$

Удобнѣе его добываютъ пропуская черезъ сѣрную кислоту (3 молек.) хлоръ и приливая понемногу трехxлористаго фосфора PCl_3 (1 молек.) Онъ образуется также соединеніемъ сѣрнаго ангидрида SO_3 съ хлороводородомъ, и если пропускать сухой HCl черезъ двусѣрную кислоту: $S_2O_7H_2 + HCl = SO_4H_2 + SO_3HCl$. Безцвѣтная, сильно дымящаяся жидкость, которая кипитъ при 152°. Соль хлоросульфоновой кислоты $SO_2 \begin{cases} Cl \\ OK \end{cases}$ образуется прямымъ соединеніемъ сѣрнаго ангидрида SO_3 съ хлористымъ каліемъ KCl.

Второй хлорангидридъ $SO_2 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ или **хлористый сульфурилъ** получается дѣйствіемъ PCl_5 на SO_3 и нагрѣваніемъ перваго ангидрида до 180°: $2SO_3HCl = SO_2Cl_2 + SO_4H_2$; онъ образуется тоже прямымъ соединеніемъ SO_2 съ Cl_2 въ солнечномъ свѣтѣ. Сильно

но дымящаяся жидкость съ удушливымъ запахомъ, кипящая при 77°; удѣльный вѣсъ ея = 1,66. Водою оба хлорангидрида разлагаются на сѣрную кислоту и хлороводородъ.

Хлористый тіонилъ $SOCl_2$, упомянутый на стр. 181, можно разсматривать какъ хлорангидридъ сѣрнистой кислоты $SO(OH)_2$. Далѣе извѣстенъ еще хлорангидридъ двусѣрной кислоты $S_2O_5Cl_2$, жидкость кипящая при 146°.

Политіоновыя кислоты.

$H_2S_2O_3$	Сѣрноватистая кислота.
$H_2S_2O_6$	Дитіоновая кислота.
$H_2S_3O_6$	Тритіоновая кислота.
$H_2S_4O_6$	Тетратіоновая кислота.

Общій химическій характеръ этихъ кислотъ лучше всего выражается слѣдующими формулами строенія. Принимаютъ, что онѣ заключаютъ одну (или двѣ) общую имъ группу SO_3H или $-\overset{VI}{SO_2}-OH$, въ которой одно сродство сѣры не насыщено. Эта группа, называемая группою *сульфо*, входитъ въ составъ органическихъ сульфокислотъ и соотвѣтствуетъ углеродной кислотной группѣ CO_2H (карбоксилу). Отъ нее производятся также выше разсмотрѣнныя кислоты сѣры:

$HO.SO_2.OH$	$O \begin{cases} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{cases}$	$H.SO_2.OH$
Сѣрная кисл.	Двусѣрная кисл.	Сѣрнистая кисл.

Политіоновыя же кислоты выражаются слѣдующими формулами:

$HS.SO_3H$	$\begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$	$S \begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$	$S_2 \begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$
Сѣрноватистая к.	Дитіоновая к.	Тритіоновая к.	Тетратіоновая к.

Послѣднія двѣ кислоты можно разсматривать какъ происходящія изъ сѣрнистыхъ водородовъ SH_2 и S_2H_2, черезъ замѣщеніе обоихъ водородовъ группами сульфо. Въ сѣрноватистой кислотѣ замѣщенъ только одинъ водородъ сѣроводорода; а дитіоновая кислота происходитъ прямымъ соединеніемъ двухъ группъ сульфо свободными сродствами сѣры.

Сѣрноватистая кислота $H_2S_2O_3$ или тіосѣрная кислота $SO_2 \begin{cases} OH \\ SH \end{cases}$. Ее слѣдуетъ разсматривать какъ сѣрную кислоту, въ которой кислородъ одного водяного остатка за-

мѣщенъ сѣрою. Въ свободномъ состояніи она неизвѣстна, такъ какъ при выдѣленіи изъ солей ея болѣе крѣпкими кислотами она тотчасъ распадается на сѣрнистый ангидридъ, сѣру и воду:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

Соли ея (калія и натрія), имѣющія техническое примѣненіе, образуются кипяченіемъ раствора сѣрнистыхъ солей съ сѣрою:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

При этомъ сѣрнистая кислота прямо присоединяетъ атомъ сѣры, подобно тому какъ присоединяя кислородъ она прямо переходитъ въ сѣрную кислоту.

Весьма интересно образованіе сѣрноватистой кислоты при дѣйствіи іода на смѣсь сѣрнисто-натріевой соли и сѣрнистаго натрія:

$$\begin{matrix} NaSO_2.ONa \\ NaSNa \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} SO_2.ONa \\ | \\ SNa \end{matrix} + 2NaJ.$$

Реакція эта прямо указываетъ строеніе. Обратно сѣрноватистая соль дѣйствіемъ амальгамы натрія распадается на SO_3Na_2 и Na_2S.

Дитіоновая кислота $H_2S_2O_6$ существуетъ только въ водномъ растворѣ; при сгущеніи ея подъ воздушнымъ насосомъ она распадается на H_2SO_4 и SO_2. Марганцовая соль ея получается при дѣйствіи сѣрнистаго ангидрида на перекись марганца размѣшанный въ водѣ:

$$2SO_2 + MnO_2 = MnS_2O_6.$$

Марганцовую соль превращаютъ въ баріевую при помощи ѣдкаго барита, а баріевую соль для полученія свободной кислоты разлагаютъ сѣрной кислотою.

Тритіоновая кислота $H_2S_3O_6$ въ свободномъ состояніи также неизвѣстна. Соли ея образуются, если кислыя сѣрнистокислыя соли кипятить съ сѣрою:

$$6KHSO_3 + 2S = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

Весьма интересно образованіе натріевой соли при дѣйствіи іода на смѣсь сѣрноватисто-и сѣрнисто-натріевой соли:

$$NaSO_2.ONa + NaS.SO_2.ONa + J_2 = S\begin{matrix} \diagup SO_2.ONa \\ \diagdown SO_2.ONa \end{matrix} + 2NaJ.$$

Выдѣленная изъ солей тритіоновая кислота распадается на H_2SO_4, SO_2 и S.

Тетратіоновая кислота $H_2S_4O_6$. Соли ея получаются при дѣйствіи іода на сѣрноватистыя соли:

$$KS.SO_3K + KS.SO_3K + J_2 = 2KJ + \begin{matrix} S.SO_3K \\ | \\ S.SO_3K \end{matrix}$$

При сгущеніи воднаго раствора свободной кислоты, она распадается на H_2SO_4, SO_2 и 2S.

Пентатіоновая кислота $H_2S_5O_6$, получаемая при пропусканіи сѣроводорода черезъ водный растворъ сѣрнистаго ангидрида:

$$5SO_2 + 5H_2S = H_2S_5O_6 + 5S + 4H_2O,$$

а также дѣйствіемъ S_2Cl_2 на сѣрноватисто-баріевую соль:

$$S_2Cl_2 + Ba\begin{matrix} \diagup S.SO_3 \diagdown \\ \diagdown S.SO_3 \diagup \end{matrix}Ba = S\begin{matrix} \diagup S.SO_3 \diagdown \\ \diagdown S.SO_3 \diagup \end{matrix}Ba + BaCl_2 + S.$$

По новѣйшимъ изслѣдованіямъ не существуетъ.

Кислородныя соединенія селена и теллура.

SeO_2 Двуокись селена	H_2SeO_3 Селенистая кислота.
(SeO_3) Триокись селена	H_2SeO_4 Селеновая кислота.

Селенистый ангидридъ SeO_2 получается сожиганіемъ селена, и представляетъ бѣлую кристаллическую массу, которая съ водою даетъ **селенистую кислоту** H_2SeO_3. Послѣдняя получается также раствореніемъ селена въ крѣпкой азотной кислотѣ и образуетъ бѣлые призматическіе кристаллы, которые при нагрѣваніи разлагаются на ангидридъ и воду. Въ водномъ растворѣ селенистая кислота возстановляется сѣрнистымъ ангидридомъ, при чемъ селенъ выдѣляется въ видѣ бураго порошка:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

Подобнымъ же образомъ селенистая кислота возстановляется многими металлами.

Селеновая кислота H_2SeO_4 образуется при дѣйствіи хлора на водный растворъ селенистой кислоты:

$$H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SeO_4 + 2HCl.$$

Растворъ можетъ быть сгущенъ до удѣльнаго вѣса 2,6, представляетъ тогда маслянистую жидкость, похожую на купоросное масло, и содержитъ 95% H_2SeO_4. Если растворъ нагрѣть выше 280°, то селеновая кислота разлагается на SeO_2, O и H_2O. Ангидридъ селеновой кислоты еще не полученъ.

Теллуристыя соединенія вполнѣ сходны съ селенистыми. **Теллуристый ангидридъ** TeO_2, получаемый сожиганіемъ теллура, есть бѣлая кристаллическая масса, почти нерастворимая въ водѣ. **Теллуристая кислота** H_2TeO_3 образуется раствореніемъ теллура въ крѣпкой азотной кислотѣ и осаждается изъ этого раствора водою, въ видѣ бѣлой аморфной массы. При нагрѣваніи она легко распадается на TeO_2 и воду.

Если теллуръ или теллуристыя соли сплавить съ селитрою, то образуется каліевая соль **теллуровой кислоты** K_2TeO_4. Выдѣленная изъ соли кислота кристаллизуется большими призмами, имѣющими составъ $H_2TeO_4 + 2H_2O$. Кристаллы эти на воздухѣ вывѣтриваются, распадаясь въ бѣлый порошокъ H_2TeO_4. При нагрѣваніи безводная теллуровая кислота теряетъ воду и даетъ ангидридъ TeO_3 — въ видѣ желтой, нерастворимой въ водѣ массы, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи распадается на TeO_2 и кислородъ.

Какъ видно изъ предъидущаго, сродство кислорода, наибольшее для сѣры, уменьшается для селена и теллура: высшія кислородныя соединенія селена и теллура легко отдаютъ кислородъ; сѣрнистая кислота возстановляетъ теллуристую и селенистую кислоты, отнимая у нихъ кислородъ. Подобнымъ образомъ кислородъ способенъ выдѣлять изъ водородистыхъ соединеній сѣры, селена и теллура эти элементы. Поэтому сродство элементовъ группы сѣры къ водороду, какъ и къ кислороду, уменьшается съ повышеніемъ атомнаго вѣса. Вмѣстѣ съ тѣмъ уменьшается также кислотность: теллуровая кислота менѣе сильна, чѣмъ сѣрная и проявляетъ даже слегка свойства основнаго гидрата.

---

3. Кислородныя соединенія элементовъ группы азота.

Галоиды хлоръ, бромъ и іодъ образуютъ водородистыя соединенія и кислоты съ однимъ паемъ водорода. Элементы группы сѣры соединяются съ 2-мя паями водорода и даютъ двуосновныя кислоты, а элементы азотъ, фосфоръ и мышьякъ, соединяющіеся съ 3 H, образуютъ кислоты содержащія также три пая водорода:

HCl	H_2S	H_3P
$HClO_4$ Хлорная к.	H_2SO_4 Сѣрная к.	H_3PO_4 Фосфорная к.
$HClO_3$ Хлорноватая к.	H_2SO_3 Сѣрнистая к.	H_3PO_3 Фосфористая к.

Трехосновныя кислоты (съ 3-мя паями водорода), называемыя *ортокислотами* или *нормальными* (к. т. фосфорная, мышьяковая, сурьмяная) способны черезъ отнятіе одной частицы воды давать одноосновныя кислоты съ однимъ паемъ водорода, называемыя *метакислотами*:

H_3PO_4 Ортофосфорная к.	HPO_3 Метафосфорная к.
H_3AsO_3 Ортомышьяковистая к.	$HAsO_2$. Метамышьяковистая к.

Эти метакислоты для фосфора и мышьяка менѣе постоянны, чѣмъ ортокислоты, въ которыя онѣ легко переходятъ присоединяя одну частицу воды. Для азота же наоборотъ ортокислоты менѣе постоянны; онѣ неизвѣстны въ свободномъ состояніи, но существуютъ только въ видѣ нѣкоторыхъ солей. Обыкновенныя же кислоты и соли азота относятся къ мета-ряду и содержатъ только одинъ атомъ водорода:

(H_3NO_4) Орто азотная к.	HNO_3 Обыкн. азотная к.
(H_3NO_3) Орто-азотистая к.	HNO_2 Обыкн. азотистая к.

---

1) Кислородныя соединенія азота.

NO_3H Азотная кисл.	N_2O_5 Азотный ангидридъ.
NO_2H Азотистая кисл.	N_2O_3 Азотистый ангидридъ.
(NOH) Азотноватистая к.	N_2O Закись азота.

Кромѣ этихъ соединеній существуютъ еще N_2O_4, смѣшанный ангидридъ азотной и азотистой кислотъ,—и окиселъ NO не дающій соотвѣтствующей кислоты:

Строеніе этихъ соединеній можно выразить формулами:

$$N \equiv N$$
Азотъ

$$\overset{III}{N} = \overset{III}{N} \diagdown\!\diagup O$$
Закись азота.

$$\overset{III}{O N} - \overset{II}{O} - \overset{III}{NO}$$
Азотистый ангидридъ.

$$O_2\overset{V}{N} - O - \overset{V}{NO_2}$$
Азотный ангидридъ.

$$\overset{III}{ON} - O - \overset{V}{NO_2}$$
Смѣшанный ангидридъ.

$$\overset{III}{ON} - OH$$
Азотистая кислота.

$$O_2\overset{V}{N} - OH.$$
Азотная кислота.

Азотная кислота $HNO_3 = NO_2OH$. Въ природѣ азотная кислота встрѣчается только въ видѣ солей калія, натрія и кальція (селитры), образующихся при гніеніи азотистыхъ органическихъ веществъ въ присутствіи щелочей; иногда она встрѣчается въ воздухѣ, особенно послѣ грозы, въ видѣ аммiачной соли. Она образуется, хотя въ маломъ количествѣ, если черезъ влажный воздухъ пропускать электрическія искры.

Для полученія азотной кислоты, соли ея перегоняютъ съ сѣрной кислотою; послѣдняя вытѣсняетъ азотную кислоту и образуетъ сѣрнонатріевую соль:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3 \text{ и}$$
$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Требуется брать количества изображаемыя вторымъ уравненіемъ; при меньшемъ количествѣ сѣрной кислоты реакція требуетъ болѣе высокой температуры, при которой образовавшаяся азотная кислота отчасти разлагается.

Чистая безводная азотная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, слабо дымящуюся на воздухѣ; удѣльный вѣсъ ея$=1{,}54$. Будучи охлаждена до $-40°$, она застываетъ въ кристаллическую массу. Безводная кислота легко претерпѣваетъ частное разложеніе (подобно сѣрнокислотѣ) на воду, кислородъ и двуокись азота NO_2 — газбураго цвѣта; потому-то она бурѣетъ на солнечномъ свѣтѣ. Она улетучивается уже при средней температурѣ и кипитъ при 86°. Первыя порціи перегона желтаго цвѣта и содержатъ нѣсколько двуокиси азота. Полное разложеніе азотной кислоты на двуокись азота, кислородъ и воду происходитъ, если пары ея пропускать черезъ накаленныя трубки:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Съ водою азотная кислота смѣшивается. Если перегонять разведенный растворъ ея, то сначала переходитъ почти чистая вода и температура жидкости постепенно повышается до 121°; тогда перегоняется растворъ, содержащій около 68% HNO_3 и имѣющій удѣльный вѣсъ $=1{,}42$ при 15°. Это есть обыкновенная продажная азотная кислота. Перегоняя ее съ 5-ю объемами сѣрной кислоты, получаютъ почти безводную азотную кислоту, которую легко освободить отъ растворенной въ ней двуокиси азота NO_2, пропуская черезъ нее струю воздуха.

Обыкновенно ангидриды кислотъ кипятъ ниже самыхъ кислотъ (SO_3 летучее чѣмъ H_2SO_4). Болѣе высокая температура кипѣнія водной азотной кислоты, въ сравненіи съ безводной, объясняется поэтому вѣроятно тѣмъ, что въ растворѣ существуетъ гидратъ $HNO_3 + H_2O$, т. е. *нормальная азотная кислота* H_3NO_4. Однако кипящій при 121° растворъ содержитъ нѣсколько больше воды, чѣмъ соотвѣтствуетъ этому гидрату.

Азотная кислота представляетъ сильный окислитель. Она окисляетъ всѣ элементы, за исключеніемъ хлора, брома, платины, золота и нѣкоторыхъ другихъ металловъ.

Такъ іодъ, сѣра, фосфоръ, уголь переводятся азотной кислотою въ кислоты, а металлы въ окислы. Многія низшія степени окисленія переводятся ею въ высшія; при этомъ азотная кислота раскисляется и переходитъ въ низшія степени окисленія азота, въ двуокись или окись. Нѣкоторыя тѣла раскисляютъ азотную кислоту даже въ амміакъ NH_3. Если, напримѣръ, бросить цинкъ въ азотную кислоту, то цинкъ растворяется, однако водорода не выдѣляется, — какъ это обыкновенно происходитъ при растворенія металловъ въ кислотахъ. Выдѣленный цинкомъ водородъ прямо дѣйствуетъ въ *состояніи выдѣленія* на избытокъ азотной кислоты и переводитъ ее въ амміакъ; поэтому въ растворѣ, кромѣ азотно-цинковой соли, получится еще и азотно-амміачная соль:

$$2HNO_3 + Zn = Zn(NO_3)_2 + H_2$$

$$2HNO_3 + 4H_2 = \underset{\text{Азотно-амміачная соль.}}{NH_4.NO_3} + 3H_2O.$$

Такое возстановленіе азотной кислоты происходитъ гораздо легче въ щелочномъ растворѣ; амальгама натрія, или аллюминій и цинкъ съ ѣдкимъ натромъ вполнѣ превращаютъ азотную кислоту въ амміакъ. При раствореніи олова въ азотной кислотѣ, кромѣ амміака, образуется также небольшое количество гидроксиламина $NH_2.OH$ (стр. 116).

Азотная кислота, содержащая много окисловъ азота, преимущественно двуокись азота, имѣетъ красно-желтый цвѣтъ и выдѣляетъ на воздухѣ красные пары. Такая кислота называется красной дымящейся азотной кислотою. Она получается перегонкою двухъ частицъ селитры съ одной частицею сѣрной кислоты:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3.$$

Для совершенія этой реакціи требуется довольно высовая температура, разлагающая часть азотной кислоты на двуокись азота NO_2, которая растворяется въ перегнавшейся азотной кислотѣ. Дымящаяся азотная кислота обладаетъ весьма сильными окислительными свойствами.

Она имѣетъ уд. вѣсъ 1,5 до 1,54 и застываетъ при —40° въ красную массу.

Царской водкой называется смѣсь азотной кислоты (1 объемъ) съ крѣпкой соляной кислотою (3 объема); она представляетъ еще болѣе сильный окислитель чѣмъ азотная кислота. Она способна окислять и растворять золото и платину, которыя азотной и соляной кислотою въ отдѣльности, а также и другими кислотами, не измѣняются. Окислительное дѣйствіе этой смѣси зависитъ отъ присутствія растворенныхъ въ ней свободнаго хлора и хлорокисловъ азота NO_2Cl и $NOCl$. Эти тѣла можно разсматривать какъ хлорангидриды (стр. 188) азотной и азотистой кислотъ.

Хлористый азотилъ NO_2Cl и **бромистый азотилъ** NO_2Br получаются при дѣйствіи хлора или брома на двуокись азота NO_2. Первое тѣло получено также по общему способу образованія хлорангидридовъ, т. е. дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора или хлорокиси фосфора $POCl_3$ на азотную кислоту, или лучше на ея серебряную соль:

$$3NO_2.OAg + POCl_3 = 3NO_2Cl + PO(OAg)_3$$

Это есть желтоватая жидкость, кипящая при +5° и не застывающая при −30°. Съ водою хлористый азотилъ снова образуетъ азотную кислоту и HCl.

Хлористый нитрозилъ $NOCl$ есть желтокрасный газъ, сгущающійся только при сильномъ охлажденіи. Онъ получается также прямымъ соединеніемъ NO (2 объема) съ хлоромъ (1 объемъ). Съ водою даетъ азотистую кислоту и HCl:

$$NOCl + H_2O = NO.OH + HCl.$$

$NOCl$ съ многими хлористыми металлами образуетъ кристаллическія, весьма постоянныя соединенія. Соединеніе съ хлористымъ оловомъ $SnCl_4.2NOCl$ получается пропусканіемъ паровъ царской водки черезъ $SnCl_4$ и образуетъ большіе желтые кристаллы.

Азотный ангидридъ N_2O_5 получается дѣйствіемъ фосфорнаго ангидрида (P_2O_5) на азотную кислоту, при низкой температурѣ:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3.$$

Фосфорный ангидридъ прямо отнимаетъ отъ азотной кислоты элементы воды и переходитъ въ метафосфорную кислоту. Далѣе азотный ангидридъ образуется также дѣйствіемъ хлористаго азотила на азотно-серебряную соль,—реакція, которая прямо указываетъ строеніе ангидрида:

$$NO_2Cl + NO_2.O.Ag = \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} > O + AgCl.$$

Азотный ангидридъ образуетъ безцвѣтныя призмы, плавится при 30° и кипитъ при 47°. Онъ легко разлагается на N_2O_4 и O, и взрываетъ часто самопроизвольно. Съ водою ангидридъ образуетъ азотную кислоту, выдѣляя при этомъ большое количество тепла.

Азотистый ангидридъ N_2O_3 образуется прямымъ соединеніемъ 4 об. окиси азота и 1 об. кислорода:

$$\underset{4\ \text{объема}}{4NO} + \underset{1\ \text{об.}}{O_2} = 2N_2O_3$$

или дѣйствіемъ небольшаго количества холодной воды на жидкую двуокись азота N_2O_4:

$$2\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix} > O + H_2O = \begin{matrix} NO \\ NO \end{matrix} > O + 2NO_2.OH.$$

Это есть темно-синяя жидкость, которая кипитъ при 0°, распадаясь при этомъ отчасти на NO_2 и NO; газы эти при охлажденіи снова даютъ ангидридъ. Съ небольшимъ количествомъ холодной воды ангидридъ смѣшивается, образуя, вѣроятно, азотистую кислоту HNO_2; избыткомъ же воды онъ разлагается на окись азота и азотную кислоту:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Азотистая кислота HNO_2 въ свободномъ состояніи неизвѣстна. Соли ея получаются прокаливаніемъ азотныхъ солей:

$$KNO_3 = KNO_2 + O.$$

Реакція облегчается, если къ плаву прибавить свинцу, который отнимаетъ одинъ атомъ кислорода.

Если къ азотистымъ солямъ прибавить сѣрной кислоты, то выдѣляется бурый газъ, заключающій азотистый ангидридъ, NO_2 и окись азота NO. Можно представить, что освобожденная азотистая кислота распадается на воду и ангидридъ, который въ свою очередь разлагается на NO_2 и NO. Подобные бурые пары получаются, если дѣйствовать азотною кислотою на крахмалъ или на мышьяковистый ангидридъ (As_2O_3). Пары эти, при охлажденіи, сгущаются въ жидкость, которая при средней температурѣ имѣетъ зеленый цвѣтъ и, вѣроятно, состоитъ изъ смѣси N_2O_3 и N_2O_4. При слабомъ нагрѣваніи зеленая жидкость выдѣляетъ пары, которые сгущаются въ голубую жидкость, состоящую преимущественно изъ азотистаго ангидрида.

Азотистая кислота, выдѣленная въ растворѣ и продукты ея распаденія NO и NO_2, представляютъ сильные окислители и выдѣляютъ іодъ изъ іодистыхъ солей. Въ другихъ же случаяхъ замѣчается возстановляющее дѣйствіе; такъ, подкисленный красный растворъ марганцовокаліевой соли обезцвѣчивается отъ азотистыхъ солей.

Двуокись азота NO_2 и такъ называемый **азотноватый ангидридъ** N_2O_4, представляютъ собственно два различныхъ тѣла. Тѣло N_2O_4 существуетъ только при низкихъ температурахъ и претерпѣваетъ при нагрѣваніи медленное постепенное разложеніе на простыя частицы NO_2, которыя при охлажденіи снова даютъ тѣло N_2O_4. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ интереснымъ случаемъ *диссоціаціи*, происходящимъ уже при средней температурѣ. Тѣло N_2O_4 безцвѣтно, а NO_2 окрашено въ краснобурый цвѣтъ; поэтому съ повышеніемъ температуры, по мѣрѣ диссоціаціи сложной частицы N_2O_4, появляется все болѣе и болѣе темное окрашиваніе. Азотноватый ангидридъ при средней температурѣ представляетъ желтоватую жидкость съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,45. Будучи охлажденъ до —20°, онъ застываетъ въ безцвѣтную кристаллическую массу, которая плавится при —12° въ безцвѣтную жидкость.

При 0°, вслѣдствіе начинающейся диссоціаціи, жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ, который съ повышеніемъ температуры дѣлается все болѣе темнымъ. Около 25° жидкость закипаетъ и превращается въ желто-бурый паръ, цвѣтъ котораго, при нагрѣваніи, становится еще темнѣе.

Теоретическая плотность пара соединенія N_2O_4 (съ частичнымъ вѣсомъ 92) = 46, а плотность пара NO_2 (46) будетъ 23. При температурѣ кипѣнія (26°) плотность пара жидкаго тѣла найдена была = 38; изъ этого вычисляется, что при этой температурѣ распаденію подвергалось около 20 процентовъ сложныхъ частицъ N_2O_4. Слѣдовательно, мы должны заключить, что диссоціація азотноватаго ангидрида начинается уже въ жидкомъ состояніи, что и подтверждается появляющимся уже при 0° желтымъ окрашиваніемъ жидкости. Подобное распаденіе уже въ жидкомъ состояніи претерпѣваетъ, какъ мы видѣли (стр. 185), также сѣрная кислота. Съ повышеніемъ температуры плотность паровъ азотноватаго ангидрида постепенно уменьшается и наконецъ при 150° дѣлается постоянной и равняется на 23. Тогда имѣется полное разложеніе сложныхъ частицъ N_2O_4 на простыя частицы NO_2; вмѣстѣ съ тѣмъ густота окрашиванія паровъ при этой температурѣ достигаетъ своего максимума.

Двуокись азота образуется при смѣшеніи 2 объемовъ окиси азота и 1 объема кислорода:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Она получается удобнѣе всего накаливаніемъ сухой азотно-свинцовой соли, которая распадается по уравненію:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2NO_2.$$

Выдѣляемые пары сгущаются въ охлаждаемомъ пріемникѣ въ жидкій N_2O_4.

Различный частичный составъ двуокиси азота, при низкихъ и высокихъ температурахъ, обнаруживается также при ея химическихъ реакціяхъ. Мы видѣли, что при дѣйствіи небольшаго количества холодной воды, жидкая двуокись азота разлагается на азотистый ангидридъ и азотную кислоту (стр. 198). При избыткѣ же холодной воды, а также дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей, она разлагается на азотную и азотистую кислоты:

$$\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix} \!\!>\! O + H_2O = NO_2.OH + NO.OH.$$

Эти двѣ реакціи ясно показываютъ, что жидкая двуокись азота N_2O_4 представляетъ смѣшанный ангидридъ азотной и азотистой кислотъ, подобно тому, какъ тѣло Cl_2O_4 есть смѣшанный ангидридъ хлорноватой и хлористой кислотъ (стр. 173) *). Съ теплою же водою двуокись азота разлагается на азотную кислоту и окись азота:

$$NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Двуокись азота обладаетъ сильно окислительными свойствами, многія тѣла сгараютъ въ ея парахъ; изъ іодистаго водорода она выдѣляетъ свободный іодъ.

Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ двуокись азота растворяется и образуетъ кристаллическое соединеніе $SO_3.NO_2H$, строеніе котораго выражаютъ формулою $SO_2 \begin{matrix} < OH \\ < O.NO \end{matrix}$. Эти же кристаллы, называемые *камерными*, образуются при добываніи сѣрной кислоты по камерному процессу, взаимодѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида и окисловъ азота, при недостаткѣ водяныхъ паровъ (см. стр. 184). Водою это кристаллическое соединеніе, называемое *нитросульфоновой кислотою*, разлагается на сѣрную и азотистую кислоты. Съ ангидридомъ сѣрной кислоты двуокись азота образуетъ соединенія $SO_3.NO_2$ и $2SO_3.N_2O_3$.

Окись азота NO образуется при дѣйствіи многихъ металловъ на нѣсколько разведенную азотную кислоту. Для полученія ея, мѣдныя стружки обливаютъ водою и прибавляютъ затѣмъ азотной кислоты; операцію произво-

*) По способности двуокиси азота давать съ водою кислотный растворъ, она названа была азотноватой кислотою или азотноватымъ ангидридомъ, такъ какъ полагали, что получаемая изъ нея кислота, по содержанію въ ней кислорода, занимаетъ среднее положеніе между азотной и азотистой кислотами—подобно тому какъ хлорноватая кислота стоитъ между хлорной и хлористой кислотами. По доказанной ошибочности этого мнѣнія, необходимо измѣнить это неправильное названіе.

дятъ въ приборѣ, употребляемомъ для приготовленія водорода (ср. стр. 17):

$$3Cu + 8HNO_3 = \underset{\text{Азотно-мѣдная соль.}}{3Cu(NO_3)_2} + 4H_2O + 2NO.$$

Реакція происходитъ уже на холоду. Выдѣляется безцвѣтный газъ, который однако на воздухѣ тотчасъ бурѣетъ, вслѣдствіе образованія съ кислородомъ воздуха двуокиси азота NO_2. По вытѣсненіи всего воздуха изъ прибора, служащаго для полученія окиси азота, т. е. когда выдѣляющійся газъ сдѣлается безцвѣтнымъ, его собираютъ надъ водою.

Окись азота есть безцвѣтный газъ съ удѣл. вѣсомъ 15 ($H = 1$) или 1,039 (воздухъ = 1), который считался несгущаемымъ. Въ водѣ онъ весьма мало растворяется, но легко въ растворѣ солей закиси желѣза, при чемъ растворъ окрашивается въ темно-красный цвѣтъ. Заключая 57% кислорода, окись азота способна поддерживать горѣніе нѣкоторыхъ тѣлъ, но разъединеніе азота и кислорода происходитъ только при энергическихъ реакціяхъ. Зажженный фосфоръ продолжаетъ горѣть въ закиси азота яркимъ свѣтомъ, но другія горючія тѣла, к. т. сѣра и уголь, въ немъ потухаютъ. Если въ цилиндръ, наполненный окисью азота, влить нѣсколько капель сѣрнистаго углерода (CS_2), жидкости весьма летучей, и поднести пламя, то смѣсь паровъ сѣроуглерода и окиси азота сгараетъ весьма яркимъ пламенемъ; сѣра и углеродъ окисляются при этомъ кислородомъ окиси азота.

Съ кислородомъ окись азота тотчасъ образуетъ бурые пары двуокиси азота:

$$\underset{\text{2 объема.}}{2NO} + \underset{\text{1 об.}}{O_2} = \underset{\text{2 объема.}}{2NO_2}.$$

При меньшемъ количествѣ кислорода получается азотистый ангидридъ N_2O_3 (стр. 198). Подобно тому какъ съ кислородомъ, окись азота соединяется также прямо съ хлоромъ; образуется хлористый азотилъ $NOCl$ (стр. 197) и тѣло $NOCl_2$, весьма мало еще изслѣдованное. При краснокалильномъ жарѣ окись азота раз

и N. Съ водородомъ, при слабомъ накаливаніи, она образуетъ воду и азотъ:

$$NO + H_2 = N + H_2O.$$

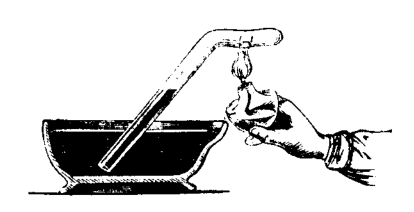
Смѣсь равныхъ объемовъ этихъ газовъ горитъ бѣлымъ пламенемъ. Если смѣсь окиси азота и водорода пропускать черезъ губчатую платину, то образуется амміакъ:

$$NO + 5H = NH_3 + H_2O.$$

Частица окиси азота выражается формулою $NO = 30$ такъ какъ удѣльный вѣсъ газа равняется 15. Быть можетъ, что при низкихъ температурахъ частица окиси азота выражается удвоенною формулою N_2O_2 или $O\overset{III}{N}—\overset{III}{N}O$, подобно тому какъ двуокись азота NO_2 образуетъ частицы N_2O_4.

Окись азота NO, двуокись NO_2 и ClO_2 представляютъ, по видимому, аномалію относительно общихъ правилъ атомности. Обыкновенно атомность элементовъ мѣняется изъ четной въ четную, а изъ нечетной въ нечетную. Азотъ обыкновенно является трех-и пяти-атомнымъ; однако въ вышеприведенныхъ соединеніяхъ онъ, по видимому, дву-и четырех-атоменъ. Такое исключительное содержаніе азота объясняется, до нѣкоторой степени, тѣмъ положеніемъ, которое азотъ занимаетъ въ періодической системѣ элементовъ.

Анализъ окиси азота можетъ быть произведенъ слѣдующимъ образомъ. Въ изогнутую трубку, наполненную ртутью, вводятъ газъ и кусочекъ металлическаго калія, который нагрѣваютъ лампочкой (фиг. 60); калій соединяется съ кислородомъ окиси азота, выдѣляя азотъ въ свободномъ состояніи.



Фиг. 60.

Объемъ выдѣленнаго азота равняется половинѣ объема взятой окиси азота, что и выражается формулою NO:

$$\underset{\text{2 объема.}}{2NO} = \underset{\text{1 об.}}{N_2} + \underset{\text{1 об.}}{O_2}.$$

Закись азота N_2O образуется при дѣйствіи цинка на разведенную холодную азотную кислоту. Удобнѣе же она получается накаливаніемъ сухой азотно-амміачной соли, которая прямо распадается на воду и закись азота:

$$\underset{\text{Азотно-амміачная соль.}}{H_4N.NO_3} = N_2O + 2H_2O.$$

Закись азота есть безцвѣтный газъ съ сладковатымъ вкусомъ; уд. вѣсъ его $=1{,}52$ (воздухъ $=1$) или 22 ($H = 1$), соотвѣтственно молекулярной формулѣ $N_2O = 44$. Въ холодной водѣ онъ растворяется довольно легко (1 ч. воды растворяетъ при 0° 1,305 объема газа), поэтому его слѣдуетъ собирать надъ теплою водою. При охлажденіи до —88°, или же подъ давленіемъ 30 атмосферъ при 0°, закись азота сгущается въ безцвѣтную жидкость удѣльнаго вѣса 0,937. Испаряясь на воздухѣ, жидкость охлаждается до —100° и застываетъ въ кристаллическую снѣжную массу. Если же жидкую закись азота заставить испаряться подъ колоколомъ воздушнаго насоса, то она охлаждается до —140°; это есть самая низкая температура, достигаемая искусственнымъ путемъ.

Хотя закись азота содержитъ гораздо меньше кислорода, чѣмъ окись азота, однако вслѣдствіе легкой разлагаемости ея на азотъ и кислородъ, она гораздо легче поддерживаетъ горѣніе многихъ тѣлъ, чѣмъ окись азота. Тлѣющая лучина загорается въ ней какъ въ кислородѣ: фосфоръ горитъ въ ней яркимъ пламенемъ. Однако пламя сѣры, выдѣляющее мало тепла, обыкновенно потухаетъ въ этомъ газѣ. Подобно газообразной закиси азота дѣйствуетъ и жидкая; кусочекъ раскаленнаго угля, брошенный на поверхность жидкой закиси азота, сгараетъ яркимъ свѣтомъ. Смѣсь равныхъ объемовъ закиси и водорода сильно взрываетъ подобно гремучему газу:

$$\underset{\text{1 объемъ}}{N_2O} + \underset{\text{1 об.}}{H_2} = \underset{\text{1 объемъ}}{N_2} + H_2O.$$

При накаливаніи закись азота разлагается на кислородъ и азотъ. Отъ кислорода она легко можетъ быть отличаема тѣмъ, что не образуетъ съ окисью азота бурыхъ

паровъ, какъ это происходитъ при кислородѣ. При вдыханіи закись азота производитъ родъ опьяненія и наконецъ безчувственность; поэтому ее назвали *веселящимъ газомъ.*

Объемный анализъ закиси азота можетъ быть произведенъ тѣми же пріемами, какъ анализъ окиси азота, накаливая въ газѣ кусочекъ калія. При этомъ изъ взятаго объема закиси азота получается равный объемъ азота, что и выражается частичной формулою N_2O:

$$\underset{\text{1 объемъ}}{N_2O} + 2K = \underset{\text{1 объемъ}}{N_2} + K_2O.$$

---

2) Кислородныя соединенія фосфора.

H_3PO_2 Фосфорноватистая кислота.	—
H_3PO_3 Фосфористая кислота.	P_2O_3 Фосфорист. ангидридъ.
H_3PO_4 Фосфорная кислота.	P_2O_5 Фосфорный ангидридъ.

Отъ ортофосфорной кислоты производятся слѣдующія ангидридо-кислоты (см. стр. 187):

HPO_3 Метафосфорная кислота.

$H_4P_2O_7$ Пирофосфорная кислота.

Строеніе этихъ соединеній можетъ быть выражено слѣдующими формулами:

$$\overset{v}{H_2PO}-OH \qquad \overset{v}{HPO}<^{OH}_{OH} \qquad \overset{v}{PO}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Фосфорноватистая к. — Фосфористая к. — Фосфорная к.

Въ фосфорноватистой кислотѣ два пая водорода связаны прямо съ фосфоромъ, а третій пай образуетъ съ кислородомъ водяной остатокъ. Этотъ водородъ, при

дѣйствіи окисловъ, легко вымѣнивается металлами; фосфорноватистая кислота поэтому одноосновна. Фосфористая кислота заключаетъ два водяныхъ остатка, а одинъ водородъ связанъ въ ней съ фосфоромъ; она двуосновна. Фосфорная же кислота содержитъ три водяныхъ остатка и образуетъ три ряда солей.

Выдѣленіемъ изъ ортофосфорной кислоты H_3PO_4 одной частицы воды образуется *метафосфорная* кислота — ангидридъ, проявляющій вмѣстѣ съ тѣмъ и характеръ одноосновной кислоты; такъ какъ онъ заключаетъ одинъ водяной остатокъ:

$$\overset{v}{P}O_2—OH$$ Метафосфорная кислота.

Если отъ двухъ частицъ ортофосфорной кислоты отнять одну частицу воды, происходитъ *пиро*-или *двуфосфорная* кислота (сравн. двусѣрную кислоту):

$$\left.\begin{array}{l}\overset{v}{P}O\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\\ \overset{v}{P}O\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\end{array}\right\} - H_2O \text{ даютъ } \begin{array}{l}PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\ \quad\;\; >O\\ \overset{v}{P}O\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{array}$$

2 частицы фосфорн. кислоты. Пиро-фосфорная кислота.

Кислота эта, заключая четыре водяныхъ остатка, является четырех-основной.

Наконецъ, черезъ полное выдѣленіе изъ двухъ частицъ фосфористой и фосфорной кислотъ всѣхъ водородовъ въ видѣ воды, происходятъ ихъ полные ангидриды:

$$\overset{III}{OP}—O—\overset{III}{PO} \quad \text{и} \quad O_2\overset{v}{P}—O—\overset{v}{P}O_2.$$

Фосфористый ангидридъ. Фосфорный ангидридъ.

Фосфорноватистая кислота H_3PO_2. Если желтый фосфоръ кипятить въ крѣпкомъ растворѣ ѣдкой извести или ѣдкаго барита, то выдѣляется фосфористый водородъ (ср. стр. 121), а въ растворѣ остается фосфорноватисто-баріевая соль. Для полученія изъ нея свободной кислоты, барій выдѣляютъ сѣрной кислотою, а отцѣженную жидкость, заключающую фосфорноватистую кислоту, сгущаютъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса. Получается безцвѣтная густая жидкость, съ сильно кислой реакціею; при 0° она иногда кристаллизуется большими бѣлыми пластинками, которыя плавятся при 17,4°. При нагрѣваніи она пѣнится и разлагается на фосфористый водородъ и фосфорную кислоту:

$$2H_3PO_2 = H_3P + H_3PO_4.$$

Фосфорноватистая кислота способна легко присоединять кислородъ, превращаясь въ фосфорную кислоту; она дѣйствуетъ поэтому сильно возстановляющимъ образомъ. Сѣрную кислоту она возстановляетъ въ сѣрнистый ангидридъ и даже въ сѣру; изъ растворовъ солей многихъ тяжелыхъ металловъ она выдѣляетъ металлы въ свободномъ состояніи; изъ мѣднаго купороса она осаждаетъ водородистую мѣдь Cu_2H_2.

Она одноосновна. Соли ея легко растворимы въ водѣ и въ водномъ растворѣ поглощаютъ кислородъ воздуха, превращаясь въ фосфорныя соли. При накаливаніи онѣ выдѣляютъ фосфористый водородъ и превращаются въ соли пирофосфорной кислоты; нѣкоторыя образуютъ также фосфористые металлы.

Фосфористая кислота H_3PO_2 образуется вмѣстѣ съ фосфорной кислотою при медленномъ окисленіи фосфора на влажномъ воздухѣ. Удобнѣе она получается разложеніемъ трех-хлористаго фосфора водою:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Выпаривая получаемый при этомъ растворъ въ безвоздушномъ пространствѣ, получаютъ фосфористую кислоту, въ видѣ безцвѣтной кристаллической массы, которая легко растворяется въ водѣ и расплывается на воздухѣ. При слабомъ нагрѣваніи она плавится и разлагается затѣмъ на фосфористый водородъ и фосфорную кислоту:

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4.$$

На воздухѣ она поглощаетъ кислородъ и превращается въ фосфорную кислоту. Она представляетъ сильный раскислитель и возстановляетъ нѣкоторые металлы изъ растворовъ солей ихъ. Дѣйствіемъ же окислителей, к. т. хлора и азотной кислоты, она окисляется въ фосфорную кислоту.

Фосфористая кислота двуосновна, при дѣйствіи основаній въ ней замѣщаются одинъ и два пая водорода металлами *). При накаливаніи соли ея разлагаются: выдѣляется водородъ и остаются соли пирофосфорной кислоты.

Ангидридъ фосфористой кислоты P_2O_3 образуется, если черезъ слабо нагрѣтый фосфоръ пропускать медленный токъ сухаго воздуха, а также при дѣйствіи трех-хлористаго фосфора на фосфористую кислоту:

$$H_3PO_3 + PCl_3 = P_2O_3 + 3HCl.$$

Онъ представляетъ бѣлый порошокъ, весьма жадно поглощающій на воздухѣ влагу и кислородъ, при чемъ превращается въ фосфорную кислоту. Въ водѣ растворяется, переходя въ фосфористую кислоту.

Фосфорная кислота H_3PO_4 или **ортофосфорная** образуется: при раствореніи фосфорнаго ангидрида въ горячей водѣ, при окисленіи фосфора азотной кислотою и разложеніемъ пятихлористаго фосфора или хлорокиси фосфора $POCl_3$ горячею водою (стр. 126). Для полученія ея фосфорно-кальціевую соль $Ca_3(PO_4)_2$ (обожженныя кости разлагаютъ сѣрной кислотою. Лучше же окислять желтый фосфоръ азотной кислотою; растворъ затѣмъ выпариваютъ въ платиновой чашкѣ.

Безводная фосфорная кислота образуетъ безцвѣтные крѣпкіе призматическіе кристаллы, которые на воздухѣ расплываются въ густую жидкость, сильно кислой реакціи. Растворъ ея не свертываетъ раствора яичнаго бѣлка.

*) Поэтому ей придаютъ формулу строенія $\overset{v}{H}PO(OH)_2$. Однако существуетъ (по крайней мѣрѣ въ производныхъ) еще другая фосфористая кислота, имѣющая строеніе $P(OH)_3$,

Фосфорная кислота трехосновна и образуетъ три ряда солей, въ которыхъ 1, 2 или 3 пая водорода могутъ быть замѣщены металлами. Соли эти названы *кислыми* (H_2KPO_4), *средними* (HK_2PO_4) и *основными* (K_3PO_4) однако эти названія не вполнѣ соотвѣтствуютъ содержанію ихъ къ лакмусу. Гораздо раціональнѣе обозначать ихъ, по числу замѣщенныхъ водородныхъ паевъ, названіями одно-двуи трехметалльныхъ; такъ напримѣръ соль HK_2PO_4 мы назовемъ дву-каліевою, а K_3PO_4—три- аліевою солью.

Три-металльныя соли фосфорной кислоты, за исключеніемъ щелочныхъ солей, нерастворимы въ водѣ. Растворимыя соли съ азотно-серебряной солью даютъ *желтый* осадокъ серебряной соли Ag_3PO_4.

Пирофосфорная кислота $H_4P_2O_7$ (ср. стр. 207) образуется продолжительнымъ нагрѣваніемъ фосфорной кислоты при 200 — 300°, до тѣхъ поръ, пока насыщенная амміакомъ проба ея не дастъ съ азотно-серебряной солью чисто бѣлый осадокъ. Натріевая соль ея получается весьма легко прокаливаніемъ дву-натріевой соли фосфорной кислоты:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Пирофосфорная кислота представляетъ бѣлую кристаллическую массу, легко растворимую въ водѣ. Въ растворѣ при обыкновенной температурѣ она медленно, при нагрѣваніи же весьма скоро, переходитъ въ нормальную фосфорную кислоту. Растворъ ея не свертываетъ яичнаго бѣлка.

Пирофосфорная кислота четырехосновна. Соли ея весьма постоянны и не измѣняются при кипяченіи съ водою; при нагрѣваніи же ихъ съ разведенными кислотами онѣ переходятъ въ соли ортофосфорной кислоты. Азотно-серебряная соль, съ растворимыми солями пирокислоты, даетъ *бѣлый* осадокъ $Ag_4P_2O_7$.

Метафосфорная кислота HPO_2 образуется при нагрѣваніи орто- или пирофосфорной кислоты до 400°. Удобнѣе она получается раствореніемъ фосфорнаго ангидрида въ холодной водѣ:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

Она образуетъ стекловидную прозрачную массу (acidum phosphoricum glaciale), которая при нагрѣваніи плавится, а при высокой температурѣ улетучивается безъ разложенія. Она расплывается на воздухѣ и легко растворяется въ водѣ (продажная стекловидная фосфорная кислота содержитъ часто фосфорно-магніевую соль и тогда трудно растворяется въ водѣ). Свѣжій растворъ ея *свертываетъ* яичный бѣлокъ, чѣмъ она рѣзко отличается отъ орто- и пирофосфорной кислотъ. При нагрѣваніи водный растворъ метафосфорной кислоты скоро переходитъ въ ортофосфорную кислоту.

Метафосфорная кислота одноосновна. Соли ея легко получаются накаливаніемъ одно-металльныхъ солей нормальной фосфорной кислоты:

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O.$$

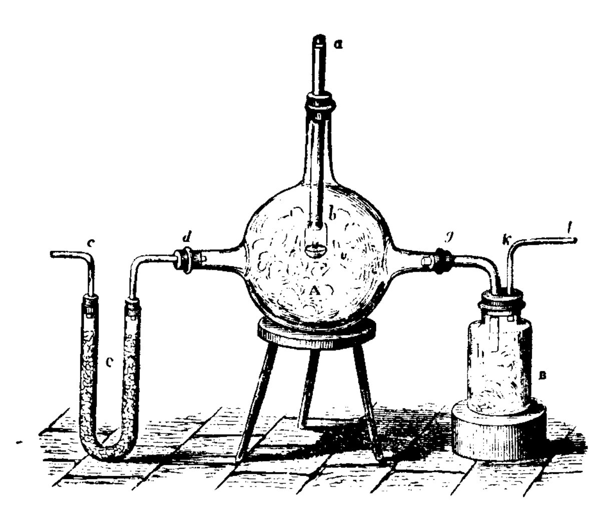
При кипяченіи ихъ водныхъ растворовъ, присоединяя воду, онѣ снова переходятъ въ соли ортофосфорной кислоты. Азотно-серебряная соль осаждаетъ изъ растворовъ *бѣлый* осадокъ серебряной соли $AgPO_3$.

Кромѣ обыкновенныхъ солей метафосфорной кислоты, существуютъ еще различныя видоизмѣненія ихъ, производящіяся вѣроятно отъ полимерныхъ метафосфорныхъ кислотъ (HPO_3), к. т. $H_2P_2O_6$, $H_3P_3O_9$ и т. д.; Эти полимѣрныя метакислоты происходятъ отъ ортофорной кислоты соединеніемъ двухъ или нѣсколькихъ частицъ ея, при выдѣленіи n частицъ воды. При кипяченіи ихъ водныхъ растворовъ всѣ эти метасоли переходятъ въ соли ортофосфорной кислоты.

Фосфорный ангидридъ P_2O_5 образуется при сожиганіи фосфора въ струѣ сухаго воздуха или кислорода.

Для полученія его служитъ приборъ, изображенный на фигурѣ 61. Въ стекляномъ шарѣ A, на чашечкѣ, привѣшенной къ стеклянной трубкѣ *ab*, сожигаютъ фосфоръ. Требуемый для сжиганія воздухъ, помощію аспиратора, просасывается черезъ стеклянный баллонъ; для высушиванія воздуха, его проводятъ черезъ трубку *c*, наполненную кусками пемзы, смоченными сѣрной кислотой. По сгараніи взятаго фосфора, новое количество его бросаютъ небольшими кусочками черезъ верхнее отверстіе трубки *a*, на чашечку, прикрѣпленную у нижняго конца ея, и закрываютъ затѣмъ отверстіе пробкою. Образующійся фосфорный ангидридъ собирается частью на стекляномъ баллонѣ A, частью въ пріемникѣ B.

Фосфорный ангидридъ представляетъ бѣло-снѣжную объемистую массу, которая при накаливаніи не улетучивается. Онъ весьма жадно поглощаетъ воду и расплывается на воздухѣ. Въ водѣ растворяется съ шипѣніемъ, образуя метафосфорную кислоту. Вслѣдствіе сильнаго



Фиг. 61.

сродства къ водѣ фосфорный ангидридъ служитъ наилучшимъ средствомъ для высушиванія газовъ и для обезвоживанія многихъ веществъ.

Галоид-ангидриды фосфорныхъ кислотъ. Описанныя на страницахъ 124—127 галоидныя соединенія фосфора могутъ быть разсматриваемы какъ галоидангидриды фосфористой и фосфорной кислотъ (срав. стр. 188). При этомъ соединенія PCl_3,, PBr_3 PJ_3 будутъ галоидангидриды фосфористой кислоты, такъ какъ, реагируя съ водою, они образуютъ эту кислоту:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Тѣла $POCl_3$ и $POBr_3$ представляются галоидангидридами фосфорной кислоты:

$$\underset{\text{Хлорокись фосфора.}}{POCl_3} + 3H_2O = \underset{\text{Фосфорная к.}}{PO(OH)_3} + 3HCl;$$

а тѣла PCl_5 и PBr_5 соотвѣтствуютъ нормальному гидрату $P(OH)_5$, неполученному еще въ свободномъ состояніи.

Хлорокиси фосфора $POCl_3$ соотвѣтствуетъ *соединеніе* $PSCl_3$. Оно образуется при дѣйствіи пяти-хлористаго фосфора на сѣроводородъ и на нѣкоторые сѣрнистые металлы:

$$PCl_5 + SH_2 = PCl_3S + 2HCl.$$

Реакція эта вполнѣ аналогична образованію хлорокиси фосфора. **Хлористый сѣро-фосфоръ** PCl_3S представляетъ безцвѣтную жидкость, дымящуюся на воздухѣ, которая кипитъ при 124°. Водою это соединеніе разлагается на фосфорную кислоту, хлороводородъ и сѣроводородъ.

СОЕДИНЕНІЯ ФОСФОРА СЪ СѢРОЮ.

Съ сѣрою фосфоръ образуетъ большое число соединеній, получаемыхъ прямымъ сплавленіемъ фосфора съ сѣрою. Такъ какъ желтый фосфоръ соединяется съ сѣрою часто съ сильнымъ взрывомъ, то для полученія этихъ соединеній слѣдуетъ брать красный фосфоръ. Соединенія P_2S_3 и P_2S_5 представляютъ твердыя кристаллическія тѣла, которыя вполнѣ соотвѣтствуютъ кислороднымъ соединеніямъ; водою они разлагаются на сѣроводородъ и соотвѣтствующія кислоты: фосфористую и фосфорную. Съ сѣрнистыми щелочными металлами они даютъ соединенія (напр. K_3PS_4), вполнѣ аналогичныя съ солями фосфорной кислоты (срав. сульфосоли мышьяка).

Соединенія P_2S и P_4S суть жидкости воспламеняющіяся на воздухѣ.

Кромѣ вышеописанныхъ соединеній фосфора существуютъ еще многія другія, преимущественно съ азотомъ, которыя однако пока не имѣютъ особеннаго интереса. Такія соединенія суть PN_2H (фосфамъ), PNO, $PNCl_2$. Если дѣйствовать амміакомъ на хлорокись фосфора, то замѣщеніемъ хлора группами амидо (NH_2) получаются амидныя соединенія: $POCl_2(NH_2)$, $POCl(NH_2)_2$ и $PO(NH_2)_3$.

---

3. Кислородныя соединенія мышьяка.

As_2O_3 Мышьяковистый ангидридъ	H_3AsO_3 Мышьяковистая кислота.
As_2O_5 Мышьяковый ангидридъ	H_3AsO_4. Мышьяковая кислота.

Мышьяковистый ангидридъ As_2O_3 или бѣлый мышьякъ встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи. Онъ получается въ техникѣ обжиганіемъ мышьяка или мышьяковистыхъ рудъ, при доступѣ воздуха. Образующійся мышьяковистый ангидридъ возгоняется и отлагается въ камерахъ, служащихъ пріемникомъ, въ видѣ бѣлаго порошка (*бѣлый мышьякъ*). Для очищенія его вторично возгоняютъ въ чугунныхъ цилиндрахъ, и тогда онъ получается въ видѣ аморфной, прозрачной стекловидной массы, съ удѣльнымъ вѣсомъ = 3,78. При сохраненіи эта масса мало по малу дѣлается непрозрачною, кристаллизуется и принимаетъ видъ фарфора; при этомъ удѣльный вѣсъ нѣсколько уменьшается (3,69)*). Если растворить мышьяковистый ангидридъ въ соляной кислотѣ, то по охлажденіи онъ кристаллизуется блестящими правильными октаэдрами. При этомъ замѣчается интересное явленіе, заключающееся въ томъ, что растворъ стекловиднаго видоизмѣненія, кристаллизуясь, сильно свѣтится въ темнотѣ, между тѣмъ какъ фарфоровидное измѣненіе не показываетъ этого явленія. Въ подобныхъ кристаллахъ правильной системы ангидридъ получается при быстромъ охлажденіи его паровъ, между тѣмъ какъ при медленномъ охлажденіи являются ромбическія призмы; ангидридъ поэтому диморфенъ. Нагрѣтый на воздухѣ, онъ возгоняется не плавясь, а при нѣкоторомъ давленіи плавится въ стекло.

---

*) Обыкновенно удѣльный вѣсъ для кристаллическихъ видоизмѣненій нѣсколько больше чѣмъ для аморфныхъ; поэтому триокись мышьяка, подобно фосфору, представляетъ повидимому исключеніе.

Пары мышьяковистаго ангидрида имѣютъ плотность 198 ($H = 1$). Соотвѣтственно формулѣ As_2O_3 ($= 198$) плотность должна бы быть $\frac{198}{2} = 99$. Вдвое большая плотность, найденная опытомъ, показываетъ, что парообразныя частицы ангидрида вдвое больше и выражаются формулою As_4O_6. Мы видѣли, что и частица свободнаго мышьяка (а также фосфора) состоитъ изъ четырехъ атомовъ (As_4, стр. 128). Поэтому въ мышьяковистомъ ангидридѣ сохраняется эта сложная группа, между тѣмъ какъ водородистый мышьякъ (AsH_3) и хлористый мышьякъ ($AsCl_3$) заключаютъ въ частицѣ только по одному атому мышьяка.

Въ водѣ мышьяковистый ангидридъ мало растворимъ. Растворъ имѣетъ сладковатый, металлическій вкусъ и показываетъ только слабо кислую реакцію. Онъ представляетъ сильный ядъ. Въ кислотахъ онъ легко растворяется, образуя съ ними, по всей вѣроятности, соли. Въ этомъ фактѣ, равно какъ и въ слабой кислотности, проявляется уже основной характеръ ангидрида, соотвѣтствующій нѣсколько металлическому характеру мышьяка (срав. стр. 136).

Дѣйствіемъ водорода въ состояніи выдѣленія, As_2O_3 превращается въ водородистый мышьякъ; уголь возстановляетъ его, при накаливаніи, въ металлическій мышьякъ. Если ангидридъ накалить въ стекляной трубочкѣ съ углемъ, то выдѣлившійся мышьякъ отлагается на стѣнкахъ трубочки въ видѣ зеркала. Дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ ангидридъ превращается въ мышьяковую кислоту.

Соотвѣтствующая ангидриду **мышьяковистая кислота** H_3AsO_3 неизвѣстна въ свободномъ состояніи. Существуя, вѣроятно, въ водномъ растворѣ, она по сгущеніи выдѣляется въ видѣ ангидрида. Въ соляхъ она является трехосновною и способна замѣщать всѣ три пая водорода металлами; Ag_3AsO_3 и $Mg_3(AsO_3)_2$. Растворимыя щелочныя соли поглощаютъ кислородъ воздуха и служатъ сильными раскислителями; при этомъ мышьяковистая кислота переходитъ въ мышьяковую.

Кромѣ нормальныхъ солей извѣстны также соли, производящіяся отъ кислоты $HAsO_2$, которую можно назвать *мета-мышьяковистой кислотою* (ср. стр. 206).

Мышьяковая кислота H_3AsO_4. Если мышьяковистый ангидридъ окислить азотной кислотою, то по сгущеніи раствора и охлажденіи получаются ромбическія призмы состава ($H_3AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$), которыя расплываются на воздухѣ. При 100° кристаллы плавятся и теряютъ кристаллизаціонную воду; остается кристаллическая масса, составляющая нормальную мышьяковую кислоту H_3AsO_4. Будучи нагрѣта до 140—180°, она превращается въ *пиромышьяковую кислоту* $H_4As_2O_7$, которая по охлажденіи, кристаллизуется блестящими крѣпкими призмами:

$$2H_3AsO_4 = H_4As_2O_7 + H_2O.$$

При 200° это тѣло снова теряетъ воду и превращается въ *мета-мышьяковую кислоту* $HAsO_3$. Обѣ эти кислоты, растворяясь въ водѣ, тотчасъ превращаются въ ортомышьяковую кислоту. Мышьяковая кислота поэтому содержится вполнѣ аналогично фосфорной кислотѣ.

При краснокалильномъ жарѣ метакислота отдаетъ всю воду и переходитъ въ *мышьяковый ангидридъ* As_2O_5, представляющій бѣлую стекловидную массу. Сильно накаленный ангидридъ распадается на As_2O_3 и кислородъ. Въ водѣ онъ медленно растворяется, образуя кислоту.

Ортомышьяковая кислота легко растворяется въ водѣ и имѣетъ сильно кислый характеръ. Она трехосновна и даетъ три ряда солей. Соли ея изоморфны съ аналогичными фосфорными солями. Азотно-серебрянная соль съ растворимыми солями даетъ красно-бурый осадокъ трисеребряной соли Ag_3AsO_4.

Соединенія мышьяка съ сѣрою.

Подобно фосфору, мышьякъ при сплавленіи съ сѣрою способенъ образовать нѣсколько соединеній. Въ этихъ соединеніяхъ ясно проявляется металлическій характеръ мышьяка, такъ какъ онѣ могутъ быть получаемы также дѣйствіемъ сѣроводорода на кислородныя соединенія мы-

шьяка (общій способъ образованія сѣрнистыхъ металловъ):

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Трехсѣрнистый мышьякъ As_2S_3 осаждается изъ растворовъ мышьяковистой кислоты или солей ея сѣроводородомъ, въ видѣ лимонно-желтаго аморфнаго порошка. Удобнѣе его получаютъ сплавляя As_2O_3 съ сѣрою. Въ природѣ онъ встрѣчается въ видѣ минерала *аурипигмента*, образующаго желтые блестящіе листочки или призмы съ удѣльнымъ вѣсомъ 3,4. Если сплавить искуственно получаемый сѣрнистый мышьякъ, то онъ застываетъ въ подобную желтую массу, удѣльный вѣсъ которой однако = 2,7. Въ водѣ и кислотахъ сѣрнистый мышьякъ не растворимъ, но легко растворяется въ амміакѣ и щелочахъ.

Пяти-сѣрнистый мышьякъ As_2S_5 не можетъ быть полученъ дѣйствіемъ сѣроводорода на мышьяковую кислоту, такъ какъ послѣдняя возстановляется сѣроводородомъ въ мышьяковистую кислоту ($As_2O_5 + 2H_2S = As_2O_3 + 2H_2O + 2S$), изъ которой осаждается трехсѣрнистый мышьякъ. Его получаютъ въ видѣ желтаго порошка, разлагая сульфомышьяковыя соли (напр. K_3AsS_4) дѣйствіемъ кислотъ (см. ниже).

Кромѣ этихъ двухъ соединеній, соотвѣтствующихъ ангидридамъ As_2O_5 и As_2O_3, извѣстенъ еще **двусѣрнистый мышьякъ** As_2S_2 **или реалгаръ**, встрѣчающійся въ природѣ. Онъ образуетъ прекрасные кристаллы краснаго цвѣта, и употребляется какъ краска; его получаютъ также искусственнымъ путемъ, сплавляя мышьякъ съ сѣрою.

Сульфо-соли мышьяка. По аналогіи сѣры съ кислородомъ можно ожидать существованія сѣрнистыхъ соединеній мышьяка, аналогичныхъ кислороднымъ кислотамъ мышьяковистой и мышьяковой: H_3AsS_3 **сѣромышьяковистая** и H_3AsS_4 **сѣромышьяковистая кислота**. Эти кислоты однако въ свободномъ состояніи не получены, но извѣстны соли ихъ, которыя называются **сѣросолями** или **сульфо-солями** и вполнѣ соотвѣтствуютъ кислороднымъ солямъ. Подобно тому, какъ кислородныя соли образуются соединеніемъ

окисловъ металловъ съ ангидридами кислотъ, сульфосоли получаются соединеніемъ сѣрнистаго мышьяка съ сѣрнистыми щелочами:

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3$$

Сульфо-мышьяковист. калій

$$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$$

Сульфо-мышьяковый калій.

Для полученія этихъ соединеній, сѣрнистый мышьякъ растворяютъ въ растворѣ сѣрнистыхъ щелочей, или же прямо дѣйствуютъ сѣроводородомъ на растворы кислородныхъ солей:

$$K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Сульфо-соли щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ и могутъ быть получены въ кристаллахъ. Дѣйствіемъ кислотъ онѣ разлагаются: выдѣляется сѣроводородъ и осаждается сѣрнистый мышьякъ:

$$2K_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S.$$

Подобныя сульфо-соли образуютъ, кромѣ мышьяка, еще сурьма, углеродъ, олово, золото, платина и нѣкоторые другіе металлы.

---

4. Кислородныя соединения сурьмы.

Сурьма образуетъ кислородныя соединенія, по составу вполнѣ аналогичныя съ мышьяковыми соединеніями: Sb_2O_3 и Sb_2O_5. Однако въ этихъ соединеніяхъ уже ясно обнаруживается металлическій характеръ сурьмы, который проявляется уже, какъ мы видѣли, надъ свободной сурьмой и ея галоидными соединеніями (ср. стр. 132). Низшій окиселъ сурьмы Sb_2O_3, почти вполнѣ утратилъ кислотный характеръ, имѣетъ преимущественно основныя свойства, образуетъ соли съ кислотами и поэтому называется *окисью сурьмы*. Нормальный гидратъ ея H_3SbO_3, соотвѣтствующій мышьяковистой кислотѣ H_3AsO_3, неизвѣстенъ; но существуетъ гидратъ $HSbO_2$ или $SbO.OH$, аналогичный $HAsO_2$.

Высшая степень окисленія сурьмы—пятиокись сурьмы Sb_2O_5 имѣетъ вполнѣ кислотный характеръ и даетъ съ основаніями соли. Нормальный гидратъ H_3SbO_4, или сурьмяная кислота, соотвѣтствующая мышьяковой кислотѣ

H_3AsO_4, а также и соли ея не получены. Извѣстныя соли производятся отъ *пиросурьмяной* $H_4Sb_2O_7$ и отъ *метасурьмяной* $HSbO_3$ кислотъ, которыя существуютъ также въ свободномъ состоянiи.

Окись сурьмы Sb_2O_3 встрѣчается въ природѣ въ двухъ различныхъ кристаллическихъ формахъ. Она образуется окисленiемъ сурьмы на воздухѣ, или дѣйствiемъ на нее нѣсколько разведенной азотной кислоты. Возгонкою она можетъ быть получена въ кристаллахъ, въ правильныхъ октаэдрахъ и въ ромбическихъ призмахъ — формы свойственныя также мышьяковистому ангидриду (эти два тѣла поэтому *изодиморфны*).

Если къ раствору хлористой сурьмы или другой ея соли прибавить ѣдкiй, или лучше углекислый натръ, то выдѣляется бѣлый осадокъ водной окиси $HSbO_2$ или $SbO.OH$:

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2SbO.OH + 6NaCl + 3CO_2.$$

При кипяченiи жидкости этотъ гидратъ превращается въ безводную окись Sb_2O_3. Въ ѣдкомъ кали и натрѣ гидратъ $HSbO_2$ растворяется, образуя вѣроятно, соли; въ этомъ содержанiи проявляется еще кислотный характеръ окиси сурьмы,

Съ кислотами окись сурьмы образуетъ соли, которыя производятся или отъ нормальнаго гидрата H_3SbO_3, или же отъ гидрата $HSbO_2 = SbO.OH$. Въ соляхъ перваго рода три пая водорода гидрада замѣщены кислотными остатками, или же можно сказать, что въ кислотахъ три пая водорода замѣщены трехатомной сурьмой:

$$\overset{III}{Sb}O_3(NO_2)_3 \text{ или } \overset{III}{Sb}(NO_3)_3 \text{ или } \overset{III}{Sb}\begin{cases} O.NO_2 \\ O.NO_2 \\ O.NO_2. \end{cases}$$

Азотносурьмяная соль.

Въ соляхъ гидрата $HSbO_2$ одинъ водородъ гидрата замѣщенъ кислотными остатками или же водородъ кислоты замѣщенъ одноатомною группою (SbO), которую называютъ *антимониломъ*:

$$SbO.O.NO_2 \text{ или } (SbO)NO_3.$$

Изъ этихъ солей мы упомянемъ слѣдующiя:

Сѣрно-сурьмяная соль $Sb_2(SO_4)_3$ выдѣляется при охлажденiи раствора окиси сурьмы въ горячей крѣпкой сѣрной кислотѣ; водою она разлагается.

Сѣрно-антимониловая соль $(SbO)_2SO_4$ выдѣляется мелкими иглами изъ раствора окиси сурьмы въ нѣсколько разведенной сѣрной кислотѣ; эта соль также разлагается водою, слѣдовательно, оба гидрата сурьмы имѣютъ только весьма слабый основной характеръ.

Сурьмяная кислота $HSbO_3$ или вѣрнѣе *метасурьмяная кислота*, получается нагрѣванiемъ сурьмы съ крѣпкой азотной кислотою. Она образуетъ бѣлый порошокъ нерастворимый въ водѣ и въ азотной кислотѣ. Она представляетъ слабую одноосновную кислоту, соли которой весьма трудно растворимы.

Если пятихлористую сурьму влить въ избытокъ воды, то получается бѣлый осадокъ, имѣющiй составъ *пиросурьмяной кислоты* $H_4Sb_2O_7$.

Соли этой кислоты получаются при сплавленiи солей метакислоты съ ѣдкими щелочами:

$$2KSbO_3 + 2KHO = K_4Sb_2O_7 + H_2O.$$

Изъ раствора этихъ солей соляная кислота осаждаетъ мета-сурьмяную кислоту.

Мета-и-пиро-сурьмяная кислоты, при накаливанiи, даютъ **сурьмяный ангидридъ** Sb_2O_5, желтоватая аморфная масса, растворимая въ соляной кислотѣ. Если кислородныя соединенiя сурьмы накаливать продолжительное время при доступѣ воздуха, то всѣ они превращаются въ окиселъ Sb_2O_4. Это есть бѣлый, желтѣющiй при нагрѣванiи, порошокъ, который болѣе не измѣняется при накаливанiи. Его можно разсматривать какъ метасурьмяную соль антимонила $(SbO)SbO_3$, или какъ смѣшанный ангидридъ $\begin{matrix} SbO \\ SbO_2 \end{matrix}\!\!>O$.

———

Соединенія сурьмы съ сѣрою.

Соединенія эти вполнѣ аналогичны съ соединеніями мышьяка съ сѣрою. Подобно послѣднимъ, они съ сѣрнистыми щелочами образуютъ сульфо-соли, аналогичныя съ кислородными солями; кислоты выдѣляютъ изъ этихъ солей сѣрнистую сурьму.

Трехсѣрнистая сурьма Sb_2S_3 встрѣчается въ природѣ въ видѣ темно-сѣрой, волокнисто-кристаллической массы, извѣстной въ минералогіи подъ названіемъ *сурьмянаго блеска* или *сѣрой сурьмяной руды*. Она имѣетъ удѣльный вѣсъ = 4,7, плавится при накаливаніи и возгоняется. Получаемая искуственнымъ путемъ (при дѣйствіи сѣроводорода на растворы окиси сурьмы) трех-сѣрнистая сурьма представляетъ ярко-красный аморфный порошокъ, который плавится въ сѣрую массу, вполнѣ сходную съ природной рудой. Въ крѣпкой соляной кислотѣ она растворяется, переходя въ хлористую сурьму.

Соединеніе Sb_2S_2O, встрѣчающееся въ природѣ въ видѣ *красной сурьмяной руды*, употребляется какъ красная краска подъ именемъ *сурьмяной киновари*; оно получается также искуственнымъ путемъ.

Пяти-сѣрнистая сурьма Sb_2S_5 (Sulfur auratum) осаждается сѣроводородомъ изъ растворовъ сурьмяной кислоты. Удобнѣе ее получаютъ осаждая растворъ сѣро-сурьмяно-натріевой соли соляной кислотою:

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Это есть красно-оранжевый порошокъ, похожій на трехсѣрнистую сурьму. При накаливаніи Sb_2S_5 разлагается на Sb_2S_3 и сѣру. Въ крѣпкой соляной кислотѣ онъ растворяется, превращаясь въ $SbCl_3$ и выдѣляя сѣру и сѣроводородъ.

Сѣро-сурьмяно-натріевая соль, называемая *шлипповой солью*, получается, если мелкую Sb_2S_3 и сѣру кипятить съ растворомъ ѣдкаго натра (ср. стр. 217). По сгущеніи раствора, шлиппова соль выдѣляется въ большихъ желтоватыхъ тетраэдрахъ, состава $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, которые на воздухѣ бурѣютъ. Она служитъ для полученія пятисѣрнистой сурьмы.

---

4. Кислородныя соединенія четырехатомныхъ элементовъ. C, Si и Sn.

По аналогіи съ высшими кислотными гидратами элементовъ трехъ первыхъ группъ:

$$ClO_3.OH \quad SO_2(OH)_2 \quad PO(OH)_3,$$

для четырех-атомныхъ элементовъ C, Si и Sn, соотвѣтственно ихъ галоидныхъ соединеніямъ CCl_4, $SiCl_4$ и $SnCl_4$, можно ожидать существованія слѣдующихъ нормальныхъ гидратовъ:

$$\overset{IV}{C}(OH)_4 \quad \overset{IV}{Si}(OH)_4 \quad \overset{IV}{Sn}(OH)_4.$$

Эти, такъ сказать, предѣльные гидраты однако весьма непостоянны и существуютъ только въ нѣкоторыхъ производныхъ соединеніяхъ. Черезъ отнятіе отъ нихъ одной частицы воды производятся гидраты:

	H_2CO_3	H_2SiO_3	H_2SnO_3
или	$\overset{IV}{C}O(OH)_2$	$\overset{IV}{Si}O(OH)_2$	$\overset{IV}{Sn}O(OH)_2$
	Угольная кисл.	Кремневая кисл.	Оловянная кисл.

Эти гидраты относятся къ нормальнымъ гидратамъ, какъ метакислоты элементовъ группы азота къ нормальнымъ ортокислотамъ (ср. стр. 193). Они имѣютъ кислотный характеръ и представляютъ обыкновенныя кислоты четырех-атомныхъ элементовъ: угольную, кремневую и оловянную. Заключая два водяныхъ остатка, онѣ двуосновны.

Углеродъ есть низшій элементъ этой группы, съ наименьшимъ атомнымъ вѣсомъ; ему соотвѣтствуютъ, между другими группами, азотъ, кислородъ и фторъ:

$\overset{IV}{C} = 12$	$\overset{III}{N} = 14$	$\overset{II}{O} = 16$	$\overset{I}{Fl} = 19$
$Si = 28$	$P = 32$	$S = 32$	$Cl = 35,4$.

Фторъ и кислородъ не даютъ кислородныхъ кислотъ. Для азота нормальная кислота H_3NO_4 весьма непостоянна (ср. стр. 193) и переходитъ въ метакислоту $NO_2.OH$. Подобнымъ образомъ, нормальной угольной кислоты H_4CO_4 не существуетъ, но и кислота H_2CO_3 весьма непостоянна; — выдѣленная изъ своихъ солей, она тотчасъ распадается на воду и ангидридъ CO_2. Подобнымъ же образомъ кремневая и оловянная кислоты, существующія также въ свободномъ состояніи, легко отдаютъ воду, переходя въ ангидриды:

$$\underset{\text{Угольный ангидридъ}}{\overset{IV}{CO_2}} \quad \underset{\text{Кремневый ангидридъ}}{\overset{IV}{SiO_2}} \quad \underset{\text{Оловянный ангидридъ.}}{\overset{IV}{SnO_2}}$$

---

1. Кислородныя соединенія углерода.

Угольный ангидридъ CO_2 или **двуокись углерода**, называемый обыкновенно, хотя неправильно, угольной кислотою, образуется при горѣніи угля и вообще углеродистыхъ соединеній на воздухѣ. Онъ заключается въ воздухѣ (въ количествѣ 0,05 объемовъ въ 100 об. воздуха), въ природныхъ водахъ, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, и выдѣляется во многихъ вулканическихъ мѣстностяхъ прямо изъ земли. Фабричнымъ образомъ онъ добывается черезъ сжиганіе кокса; въ лабораторіяхъ его получаютъ, разлагая угольныя соли, напр. мраморъ или мѣлъ, разведенной соляной кислотою:

$$\underset{\text{Углекальціевая соль}}{CaCO_3} + 2HCl = \underset{\text{Хлористый кальцій.}}{CaCl_2} + CO_2 + H_2O.$$

Операцію можно вести въ безпрерывно дѣйствующихъ приборахъ, служащихъ для полученія водорода или сѣроводорода.

Угольный ангидридъ есть безцвѣтный газъ съ слабымъ кисловатымъ запахомъ и вкусомъ. Подъ давленіемъ 36 атмосферъ (при 0°) онъ сгущается въ подвижную жидкость, которая не смѣшивается съ водою; она кипитъ при —78°. Испаряясь на воздухѣ, жидкость затвердѣваетъ въ бѣлую снѣжную массу. Смѣсь твердаго ангидрида съ эфиромъ, при испареніи подъ воздушнымъ насосомъ, понижаетъ свою температуру до —110°. Твердую угольную кислоту можно держать въ рукѣ, такъ какъ она постоянно отдѣлена отъ кожи слоемъ газовъ; но будучи сжата между пальцами, она производитъ обжоги. Жидкій угольный ангидридъ имѣетъ удѣльный вѣсъ = 0,99 при — 10°, а при 0° = 0,85; слѣдовательно онъ сильнѣе расширяется теплотою чѣмъ газы, хотя обыкновенно коэффиціентъ расширенія для газовъ бываетъ больше чѣмъ для жидкостей. Подобно угольному ангидриду содержатся и другія жидкости, сгущающіяся только сильнымъ давленіемъ.

При температурахъ выше 32,5° угольный ангидридъ ни подъ какимъ давленіемъ не можетъ быть сгущенъ въ жидкость, хотя объемъ его можетъ быть сдѣланъ меньше объема жидкаго тѣла. Подобную *критическую температуру*, выше которой они не могутъ быть сгущаемы, показываютъ, вѣроятно, всѣ другіе газы и пары. Изъ чего мы можемъ заключить, что такъ называемые постоянные газы (к. т. H, O, N, NO) не были сгущены только вслѣдствіе того, что опыты производились при температурахъ, лежащихъ выше критическихъ температуръ этихъ газовъ *).

Плотность углекислаго газа = 1,524 (воздухъ = 1) или 22 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $CO_2 = 44$. Будучи въ $1\frac{1}{2}$ раза тяжелѣе воздуха, угольный газъ можно переливать на воздухѣ изъ одного сосуда въ другой, прямо или при помощи воронки.

Вода при 14° растворяетъ равный себѣ объемъ углекислаго газа; при 0° она растворяетъ 1,79 объемовъ. Эти отношенія остаются постоянными при всѣхъ давленіяхъ. Всѣ постоянные газы сжимаются и расширяются пропор-

---

*) Эти предположенія, давно уже казавшіяся вѣроятными, подтверждены теперь опытомъ; при достаточно сильномъ холодѣ удается сгустить всѣ газы, считавшіеся не сгущаемыми (ср. стр. 14).

ціонально давленію: 10 объемовъ газа подъ давленіемъ 10 атмосферъ занимаютъ тотъ же самый объемъ, какой занимаютъ 5 об. подъ давленіемъ пяти атмосферъ, или одинъ объемъ подъ давленіемъ 1 атмосферы. Поэтому количества углекислаго газа, поглощаемыя водою, пропорціональны давленію. Подъ давленіемъ 10 атмосферъ, слѣдовательно, вода при средней температурѣ поглощаетъ 10 объемовъ CO_2, измѣренныхъ при обыкновенномъ давленіи. Вода, будучи насыщена газомъ подъ сильнымъ давленіемъ, при обыкновенномъ давленіи снова выдѣляетъ избытокъ углекислаго газа въ видѣ пузырьковъ. На этомъ основывается шипѣніе газовыхъ напитковъ (содовой воды, шампанскаго), получаемыхъ насыщеніемъ жидкостей углекислымъ газомъ подъ усиленнымъ давленіемъ. Природныя воды, и особенно ключевая, также содержатъ избытокъ углекислаго газа, который придаетъ имъ освѣжающій вкусъ.

Будучи продуктомъ полнаго сгаранія, углекислый газъ не способенъ поддерживать горѣніе; горящія тѣла немедленно въ немъ потухаютъ. Подобнымъ образомъ углекислый газъ не поддерживаетъ дыханія, всѣ животныя въ немъ задыхаются. Хотя этотъ газъ самъ по себѣ не ядовитъ, но присутствіе уже нѣсколькихъ процентовъ его въ воздухѣ, задерживая выдѣленіе угольнаго ангидрида изъ легкихъ, дѣйствуетъ весьма вредно.

Продолжительнымъ пропусканіемъ электрическихъ искръ, двуокись углерода разлагается на окись углерода (CO) и кислородъ. Подобное же частное разложеніе (диссоціацію) двуокись углерода претерпѣваетъ при накаливаніи выше 1300°: $CO_2 = CO + O$.

Если пропускать двуокись углерода черезъ накаленный калій или натрій, то выдѣляется уголь, а калій соединяется съ кислородомъ въ окись калія:

$$CO_2 + 2K_2 = C + 2K_2O,$$

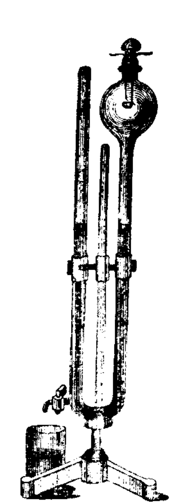
которая съ избыткомъ CO_2 даетъ углекаліевую соль K_2CO_3.

Составъ угольнаго ангидрида можно легко опредѣлить, сожигая взвѣшенное количество чистаго углерода (алмаза или графита) въ струѣ кислорода и взвѣшивая образовавшійся CO_2.

Изъ формулы CO_2 слѣдуетъ, что въ опредѣленномъ объемѣ CO_2 заключается равный объемъ кислорода, и что, сожигая уголь въ кислородѣ, получаемъ равный кислороду объемъ CO_2:

$$\underset{\text{1 объемъ.}}{C + O_2} = \underset{\text{1 объемъ.}}{CO_2}$$

Выводъ этотъ подтверждаютъ слѣдующимъ опытомъ, употребляя приборъ, изображенный на фигурѣ 62. Приборъ этотъ въ сущности представляетъ эвдіометръ Гофмана (ср. фиг. 33, стр. 80), снабженный шарообразной выпуклостью, отверстіе которой закрывается хорошо пришлифованной стекляной пробкою. Въ пробку впаяны двѣ мѣдныхъ проволоки, изъ которыхъ одна имѣетъ ложечку съ сожигаемымъ углемъ. Другая мѣдная проволока оканчивается тонкой платиновой проволокой, прикасающейся съ углемъ. Для произведенія опыта, воздухъ въ шарообразномъ колѣнѣ эвдіометра вытѣсняютъ струею кислорода, плотно вставляютъ пробку, отмѣчаютъ уровень ртути и соединяютъ мѣдныя проволоки съ полюсами индукціоннаго тока отъ 3—4 элементовъ Бунзена. Тогда платиновая проволока накаливается, уголь загорается и, по окончаніи опыта, когда приборъ снова остылъ, мы замѣтимъ, что объемъ газа (превращеннаго въ CO_2) не измѣнился.


Фиг. 62.

Этотъ самый приборъ можетъ служить также для демонстрированія объемныхъ отношеній при сожиганіи сѣры и другихъ тѣлъ.

Значеніе угольнаго ангидрида при дыханіи растеній и животныхъ. Угольный ангидридъ, заключающійся въ атмосферѣ, постоянно принимается растеніями. Хлорофильные шарики, содержащіеся во всѣхъ зеленыхъ органахъ растеній, подъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, разлагаютъ угольный ангидридъ, выдѣляя изъ него часть кислорода; изъ оставшейся части, взаимодѣйствіемъ съ

водою и амміакомъ растенія выдѣлываютъ безчисленное множество органическихъ соединеній.

Животныя на оборотъ поглощаютъ легкими или жабрами изъ воздуха кислородъ, который подъ вліяніемъ кровяныхъ шариковъ дѣйствуетъ на организмъ, обусловливая такимъ образомъ животную жизнь. Окончательнымъ продуктомъ окисленія являются вода и угольный ангидридъ, выдыхаемые животными. Поглощеніе кислорода животными и выдѣленіе его растеніями и обратный кругооборотъ угольнаго ангидрида почти вполнѣ уравновѣшиваются; такъ что въ воздухѣ не замѣчается чувствительнаго измѣненія содержащихся въ немъ количествъ кислорода и угольнаго ангидрида.

Въ сухомъ состояніи двуокись углерода, подобно всѣмъ ангидридамъ, не показываетъ ни кислой ни щелочной реакціи. Въ водномъ же растворѣ она окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красноватый цвѣтъ, который при высыханіи бумаги, улетучиваніемъ CO_2, снова изчезаетъ. По этому въ водномъ растворѣ можно допускать существованіе *угольной кислоты* H_2CO_3, которая однако легко распадается на CO_2 и воду. Соли угольной кислоты образуются дѣйствіемъ CO_2 на основанія:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Угольный ангидридъ по этому легко поглощается ѣдкими щелочами. Въ растворахъ ѣдкаго барита и кальція онъ образуетъ бѣлые осадки угольныхъ солей барія или кальція ($CaCO_3$).

Угольная кислота есть кислота двуосновная; она образуетъ первичныя и вторичныя (кислыя и среднія) соли, к. т. $KHCO_3$ и K_2CO_3. Такъ какъ кислотность угольной кислоты только весьма слабая, то вторичныя (среднія) соли ея съ сильными основаніями имѣютъ щелочную реакцію. Почти всѣ кислоты выдѣляютъ ее изъ ея солей. Первичныя соли ея, при нагрѣваніи, легко разлагаются на вторичныя соли и на CO_2:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Кромѣ угольнаго ангидрида извѣстно еще одно соединеніе углерода съ кислородомъ, это такъ называемая окись углерода.

Окись углерода CO образуется: при горѣніи угля или углеродистыхъ соединеній при недостаточномъ доступѣ кислорода; при пропусканіи угольнаго ангидрида черезъ раскаленные угли:

$$\underset{\text{1 объемъ}}{CO_2} + C = \underset{\text{2 объема}}{2CO};$$

при накаливаніи угля съ многими металлическими окислами:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Для полученія ея, щавелевую кислоту нагрѣваютъ съ сѣрной кислотою, при чемъ щавелевая кислота распадается на воду, угольный ангидридъ и окись углерода:

$$H_2C_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Выдѣлившійся газъ пропускаютъ черезъ растворъ ѣдкаго кали, который поглощаетъ CO_2 между тѣмъ какъ CO проходитъ неизмѣненной. Совершенно чистую окись углерода получаютъ нагрѣвая желтое синильное кали (см. желѣзо) съ 9 частями сѣрной кислоты.

Окись углерода есть безцвѣтный газъ, безъ запаха и вкуса, который еще не былъ сгущенъ въ жидкость. Удѣльный вѣсъ его 14 ($H = 1$), соотвѣтственно частичной формулѣ $CO = 28$. Въ водѣ почти нерастворимъ, но легко растворяется въ амміачномъ растворѣ полухлористой мѣди ($CuCl$). Зажженный на воздухѣ, онъ горитъ синеватымъ пламенемъ. Смѣшанный съ воздухомъ или кислородомъ, онъ даетъ взрывчатую смѣсь:

$$\underset{\text{2 объема.}}{2CO} + \underset{\text{1 объемъ.}}{O_2} = \underset{\text{2 объема.}}{5CO_2}.$$

Окись углерода не способна поддерживать горѣніе; горящія тѣла въ ней потухаютъ. При вдыханіи, даже въ небольшомъ количествѣ, она дѣйствуетъ весьма вредно, такъ какъ она вытѣсняетъ изъ крови кислородъ. Вредное дѣйствіе угара обусловливается окисью углерода, образующейся не полнымъ сгараніемъ угля.

Какъ соединеніе не насыщенное, окись углерода, по-

добно этилену (стр. 142), прямо соединяются съ двумя паями хлора, образуя *хлорокись углерода* или *фосгенъ.*

$$\underset{1\ \text{объемъ}}{CO} + \underset{1\ \text{объемъ}}{Cl_2} = \underset{1\ \text{объемъ.}}{COCl_2}$$

Соединеніе это получаютъ смѣшивая равные объемы CO и Cl_2 и подвергая ихъ дѣйствію прямаго солнечнаго свѣта, или же пропуская CO черезъ нагрѣтую $SbCl_5$. Фосгенъ есть безцвѣтный газъ съ удушливымъ запахомъ. Удѣльный вѣсъ его 49,4 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $COCl_2 = 98{,}8$. Водою онъ разлагается на хлороводородъ и двуокись углерода: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$.

Соединенія углерода съ сѣрою.

Сѣроуглеродъ CS_2, соотвѣтствующій угольному ангидриду, получается при пропусканіи паровъ сѣры черезъ накаленный уголь:

$$C + S_2 = CS_2.$$

Это есть безцвѣтная подвижная жидкость съ непріятнымъ характернымъ запахомъ, которая сильно преломляетъ свѣтовые лучи; удѣльный вѣсъ ея = 1,27. Она кипитъ при 47°, легко зогорается и горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя CO_2 и SO_2. Пары ея, смѣшанные съ кислородомъ, сильно взрываютъ:

$$\underset{1\ \text{об.}}{CS_2} + \underset{3\ \text{об.}}{3O_2} = \underset{1\ \text{об.}}{CO_2} + \underset{2\ \text{об.}}{2SO_2}.$$

Въ закиси азота пары сгараютъ яркосвѣтящимъ бѣлымъ пламенемъ.

Если на сѣроуглеродъ, находящійся въ фарфоровой чашкѣ, направить быструю струю воздуха, то онъ, испаряясь, сильно охлаждается и застываетъ въ бѣлую снѣжную массу. Въ водѣ сѣроуглеродъ не растворимъ; съ спиртомъ и эфиромъ онъ смѣшивается. Онъ растворяетъ

іодъ, окрашиваясь въ фіолетовый цвѣтъ и служитъ хорошимъ растворителемъ для сѣры, фосфора и жирныхъ маслъ.

Сѣроуглеродъ можно разсматривать какъ ангидридъ **сѣроугольной кислоты** H_2CS_3, соотвѣтствующей угольной кислотѣ H_2CO_3. Соли этой кислоты получаются прямымъ соединеніемъ сѣроуглерода съ сѣрнистыми щелочами (ср. сульфосоли, стр. 216):

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3.$$

Если эти соли разлагать соляной кислогою, то выдѣляется весьма непостоянное красно-бурое масло; это есть сѣроугольная кислота H_2CS_3.

Сѣрнистое соединеніе, соотвѣтствующее окиси углерода CO, неизвѣстно, но существуетъ промежуточное соединеніе:

Сѣроокись углерода COS. Она образуется, между прочимъ, если окись углерода и пары сѣры пропускать черезъ накаленную до красна трубку. Это есть безцвѣтный, легко воспламеняемый газъ, съ слабымъ характернымъ запахомъ. Водою, а еще скорѣе щелочами, онъ разлагается на угольный ангидридъ и сѣроводородъ:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Сѣроокись углерода удобнѣе всего получаютъ, нагрѣвая сѣросинеродистый калій CNSK съ сѣрной кислотою.

Синеродистыя соединенія. Изъ безчисленнаго множества углеродныхъ соединеній, описаніе которыхъ составляетъ предметъ органической химіи, упомянемъ здѣсь еще о синеродистыхъ соединеніяхъ. Если накаливать углеродистыя соединенія, содержащія азотъ, съ ѣдкимъ кали, то получается синеродистый калій KCN, который съ желѣзомъ образуетъ соединеніе, называемое желтой синильной солью $K_4Fe(CN)_6$. Изъ этихъ соединеній могутъ быть получены всѣ другія синеродистыя соединенія. Во всѣхъ нихъ заключается группа CN, называемая синеродомъ или ціаномъ. Въ ней четырехатомный углеродъ связанъ съ трехатомнымъ азотомъ $\overset{III}{N}\equiv\overset{IV}{C}-$; слѣдовательно она, подобно группамъ

OH, NH_2, CH_3, будетъ играть роль одноатомнаго радикала. Группа ціанъ во многихъ отношеніяхъ сходна съ галоидами Cl и J; соединенія ея съ металлами имѣютъ характеръ солей и сходны съ галоидными металлами. Если синеродистые металлы нагрѣть съ сѣрной кислотою, то выдѣляется синеродистый водородъ CNH:

$$2KCN + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCN.$$

Это есть весьма летучая подвижная жидкость, кипящая при 27°. Подобно галоидоводородамъ, синеродистый водородъ представляетъ кислоту и образуетъ съ окислами и гидратами металловъ синеродистыя соли; поэтому онъ и названъ *синеродистой* или *синильной кислотою*. Синильная кислота, а также растворимыя соли ея, суть весьма сильные яды.

Выдѣленная изъ соединеній группа CN, подобно другимъ одноатомнымъ группамъ (напр. CH_3), не способна существовать въ свободномъ состояніи, но тотчасъ удвоивается, (срав. C_2H_6 стр. 141), образуя свободны ціанъ $C_2N_2 = (CN)_2$ газъ легко сгущающійся въ жидкость.

---

2) Кислородныя соединенія кремнія.

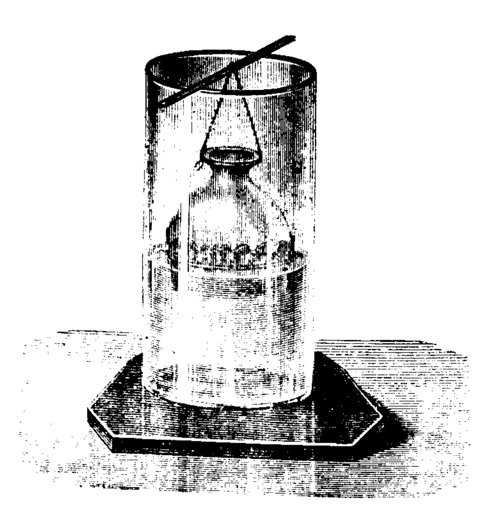
Кремневый ангидридъ SiO_2, или **кремнеземъ**, весьма распространенъ въ природѣ, образуя множество минераловъ, к. т. кварцъ, горный хрусталь, аметистъ, кремень. Въ видѣ мелкихъ зеренъ онъ образуетъ песокъ, а связанный цементомъ—песчанникъ. Искуственно онъ получается сожиганіемъ аморфнаго кремнія въ кислородѣ и прокаливаніемъ разныхъ кремневыхъ кислотъ, въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка съ удѣльнымъ вѣсомъ=2,2. Природный кремневый ангидридъ встрѣчается въ формахъ гексагональной системы (горный хрусталь) съ удѣльнымъ вѣсомъ=2,6; кристаллы безцвѣтны или окрашены разными примѣсями. Въ пламени гремучаго газа кремневый ангидридъ плавится въ прозрачное стекло.

Въ водѣ и кислотахъ кремневый ангидридъ вполнѣ нерастворимъ; фторо-водородъ разлагаетъ его, образуя воду и фтористый кремній $SiFl_4$ (стр. 151). Углемъ или металлическимъ каліемъ онъ не возстановляется даже при сильномъ накаливаніи. Искуственный и аморфный самородный кремневый ангидридъ растворяется при кипяченіи въ водномъ растворѣ ѣдкаго кали или натра, кристаллическій же нерастворимъ. При сплавленіи съ ѣдкими или углекислыми щелочами всѣ видоизмѣненія даютъ стекловидную массу, растворимую въ водѣ (*растворимое стекло*), заключающую соли кремневой кислоты (K_2SiO_3 и K_4SiO_4). Если къ раствору кремневыхъ солей прилить соляной кислоты, то выдѣляется студень, представляющая вѣроятно *нормальную кремневую кислоту* H_4SiO_4:

$$Na_4SiO_4 + 4HCl = 4NaCl + H_4SiO_4.$$

Если студень промыть водою и высушить на воздухѣ, то получается аморфный тонкій порошокъ состава H_2SiO_3. Свѣже осажденный гидратъ немного растворимъ въ водѣ, но легче въ разведенной соляной кислотѣ. Если поэтому, въ разведенную соляную кислоту влить растворъ кремневой соли, то освободившаяся кремневая кислота остается въ растворѣ. Вполнѣ чистый водный растворъ кремневой кислоты, безъ примѣси хлористой соли или соляной кислоты, можно получить посредствомъ *діализа*. Для этого поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Широкій стеклянный цилиндръ безъ дна плотно обтягиваютъ у одного конца животнымъ пузыремъ или пергаментной бумагой (послѣдняя, получаемая смачиваніемъ непроклеенной бумаги крѣпкой сѣрной кислотою, имѣетъ всѣ свойства пузыря или другихъ животныхъ перепонокъ) и наливаютъ въ него растворъ кремневой кислоты, получаемый смѣшеніемъ раствора кремневой соли съ соляной кислотою. Затѣмъ цилиндръ опускаютъ плавать въ сосудъ съ водою (Фиг. 63). Такой приборъ называется *діализаторомъ*. Пергаментная бумага не пропускаетъ воду, но, раздѣляя два различныхъ раствора, допускаетъ явленіе діализа (эндосмосъ и экзосмосъ). Частички хлористаго натрія и соляной кислоты просачиваются сквозь поры ея и переходятъ въ

наружную воду, между тѣмъ какъ кремневая кислота вся удерживается. Вмѣстѣ съ тѣмъ, обратно частицы воды переходятъ изъ наружнаго сосуда во внутренній. Такое перемѣщеніе частичекъ соли и воды будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока по обѣимъ сторонамъ перепонки растворы не будутъ одинаковы. Если затѣмъ въ наружный сосудъ снова налить чистой воды, то діализъ начнется снова. Повторяя этотъ процессъ нѣсколько разъ,



Фиг. 63.

мы наконецъ въ діализаторѣ получимъ совершенно чистый растворъ кремневой кислоты, безъ малѣйшей примѣси хлористаго натрія и соляной кислоты. Такой растворъ кремневой кислоты можно сгустить выпариваніемъ. однако сгущенный растворъ въ короткое время застываетъ въ студень. Тоже самое происходитъ мгновенно и съ разведенными растворами, если къ нимъ прибавить немного угленатріевой соли или если пропускать угольный ангидридъ.

Подобно хлористому натрію способны просачиваться черезъ животныя и растительныя перепонки всѣ растворимыя тѣла, способ-

ныя кристаллизоваться. Онѣ названы *кристаллоидами*, между тѣмъ, какъ тѣла неспособныя просачиваться называются *коллоидами*. Къ коллоидамъ принадлежатъ между прочимъ клей (colla — откуда и названіе коллоидъ), желатина, крахмалъ, и почти всѣ вещества, которыя составляютъ главную часть животнаго и растительнаго организма. Подобно кремневой кислотѣ, эти коллоиды существуютъ въ растворенномъ жидкомъ и въ твердомъ студенистомъ состояніяхъ;—въ такихъ видахъ извѣстны бѣлокъ, фибринъ, камедь, крахмалъ. Помощію діализа можно также перевести въ водные растворы многія тѣла, нерастворимыя при обыкновенныхъ условіяхъ—к. т. окись желѣза, глиноземъ и др.

Неспособность коллоидовъ просачиваться черезъ перепонки обусловливается, вѣроятно, величиною или сложностію ихъ частицъ, образующихъ сложные полимеры. На это, между прочимъ, указываетъ слѣдующее содержаніе кремневой кислоты. Чистый растворъ ея имѣетъ кислую реакцію, однако для насыщенія кислотности требуется только незначительное количество щелочей—на 10 частицъ кремневой кислоты достаточно 1 частицы щелочи.

Мы видѣли (стр. 206), что фосфорная и мышьяковая кислоты, черезъ выдѣленіе воды и соединеніе нѣсколькихъ частицъ, способны образовать сложныя ангидро-или поликислоты. Къ такой конденсаціи еще болѣе склонна кремневая (а также оловянная) кислота; она образуетъ почти необозримый рядъ соединеній, производящихся отъ нормальной или мета-кремневой кислоты, черезъ выдѣленіе изъ m частицъ ея n частицъ воды, — по общей формулѣ:

$$mSi(OH)_4 - nH_2O.$$

Наичаще встрѣчаются гидраты H_2SiO_3, $H_2Si_2O_5$, $H_2Si_2O_7$, $H_4Si_3O_8$, $H_2Si_3O_7$ и др. Эти кислоты въ свободномъ состояніи или вовсе неизвѣстны, или недостаточно обслѣдованы. Однако, многіе встрѣчаемые въ природѣ аморфные кремнеземы, к. т. *агатъ*, *хальцедонъ*, *опалъ*, отдающіе при накаливаніи 3—15% воды, вѣроятно, представляютъ такія поли-кремневыя кислоты. Большинство изъ самородныхъ силикатовъ суть соли этихъ поликремневыхъ кислотъ; немногія производятся отъ нормальной кислоты H_4SiO_4, какъ напр. перидотъ Mg_2SiO_4.

Сѣроуглероду соотвѣтствуетъ *сѣрнистый кремній* SiS_2, получаемый нагрѣваніемъ аморфнаго кремнія съ сѣрою или же при пропусканіи паровъ сѣры черезъ накаленную смѣсь кремнезема и угля.

Онъ возгоняется въ видѣ шелковистыхъ иголъ, и разлагается водою на кремневую кислоту и сѣроводородъ.

---

3) Кислородныя соединенія олова.

Промежуточный членъ между кремніемъ и оловомъ, соотвѣтствующій мышьяку группы азота, или селену группы кислорода, неизвѣстенъ (срав. стр. 153), поэтому въ оловѣ (съ атомнымъ вѣсомъ 118) рѣзко проявляется уже металлическій характеръ. *Оловянная кислота* $Sn(OH)_4$ или $SnO(OH)_2$, подобно кремневой и угольной кислотамъ, есть только слабая кислота, образующая съ щелочными металлами мало прочныя соли съ щелочною реакціею. Вмѣстѣ съ тѣмъ она имѣетъ также основной характеръ и способна образовать соли съ кислотами; поэтому ангидридъ ея SnO_2 называется также *окисью олова.* Низшая степень окисленія олова SnO имѣетъ вполнѣ основной характеръ и называется *закисью олова* (срав. кислородныя соединенія сурьмы). Въ соединеніяхъ закиси, олово является двуатомнымъ, а въ соединеніяхъ окиси четырехатомнымъ элементомъ; первымъ соотвѣтствуетъ $SnCl_2$, а вторымъ $SnCl_4$.

Гидратъ закиси олова $Sn(OH)_2$ получается осажденіемъ раствора двухлористаго олова угленатріевой солью, въ видѣ бѣлаго осадка:

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = Sn(OH)_2 + 2NaCl + CO_2.$$

Онъ не растворимъ въ водѣ и амміакѣ, но растворяется въ ѣдкомъ кали и натрѣ. При кипяченіи щелочной растворъ разлагается: выдѣляется металлическое олово и образуется оловянно-каліевая соль. При нагрѣваніи гидрата въ струѣ угольнаго ангидрида, онъ превращается въ закись олова SnO, которая образуетъ бурый порошокъ, сгарающій при нагрѣваніи на воздухѣ въ оловянный ангидридъ.

Соли закиси олова получаются раствореніемъ гидрата въ кислотахъ. Двухлористое олово $SnCl_2$ и сѣрная соль

$SnSO_4$ образуются также раствореніемъ олова въ крѣпкой соляной и сѣрной кислотахъ. Сѣрная соль выдѣляется при испареніи раствора въ мелкихъ зернистыхъ кристаллахъ.

Оловянный ангидридъ SnO_2 или **окись олова** встрѣчается въ природѣ въ видѣ квадратныхъ кристалловъ или блестящей бурой массы и называется *оловяннымъ камнемъ*; удѣльный вѣсъ его = 6,8. Искуственнымъ путемъ онъ получается накаливаніемъ на воздухѣ олова или гидратовъ олова—въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка. Въ кристаллическомъ видѣ его можно получить, пропуская пары $SnCl_4$ и воды черезъ накаленную трубку. Окись олова не плавится и не растворяется въ кислотахъ и щелочахъ; при сплавленіи съ ѣдкими щелочами она образуетъ растворимыя въ водѣ соли оловянной кислоты.

Если къ водному раствору четырех-хлористаго олова (стр. 154) прибавить амміаку, или же къ раствору оловянно-натріевой соли Na_2SnO_4 прибавить соляной кислоты, то получается бѣлый осадокъ *оловянной кислоты*, легко растворимый въ крѣпкой азотной и соляной кислотахъ, а также въ ѣдкомъ кали и натрѣ. Если же сохранить этотъ осадокъ подъ водою или въ безвоздушномъ пространствѣ, то онъ уже болѣе не растворяется ни въ кислотахъ, ни въ растворѣ ѣдкаго натра. Поэтому оловянная кислота существуетъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ, которыя, какъ кажется, имѣютъ одинъ и тотъ же процентный составъ H_2SnO_3. Причина такой изомеріи еще не разъяснена. Обыкновенно принимаютъ, что нерастворимое видоизмѣненіе, называемое *мета-оловянной кислотою*, есть полимеръ.

Послѣднюю также получаютъ нагрѣвая олово съ нѣсколько разведенною азотною кислотою, въ видѣ бѣлаго порошка. Если къ ней прибавить ѣдкаго натра, то образуется метаоловянно-натріевая соль, нерастворимая въ ѣдкомъ натрѣ, но легко растворяющаяся въ чистой водѣ. Соляная кислота превращаетъ мета-оловянную кислоту въ хлорное олово $SnCl_4$, растворимое въ чистой водѣ.

Оловянная кислота имѣетъ слабо основной, но довольно сильный кислотный характеръ. Ея соли съ кислотами

весьма непостоянны и разлагаются уже водою. Металлическія же соли ея болѣе прочны. Онѣ получаются раствореніемъ оловянной кислоты въ ѣдкомъ кали или натрѣ, или сплавленіемъ окиси олова съ этими щелочами. *Оловянно-натріевая соль* $Na_2SnO_3+3H_2O$, кристаллизующаяся въ гексагональныхъ призмахъ, употребляется въ ситцепечатаніи подъ именемъ *препаратной соли.*

Сѣрнистыя соединенія олова.

Сѣрнистое олово SnS осаждается изъ растворовъ закиси олова дѣйствіемъ сѣроводорода:

$$SnCl_2+H_2S=SnS+2HCl,$$

въ видѣ темно-бураго аморфнаго порошка; получаемое же сплавленіемъ олова и сѣры представляетъ сѣросвинцовую массу. Въ крѣпкой соляной кислотѣ растворяется съ выдѣленіемъ сѣроводорода. При кипяченіи съ сѣрою и сѣрнистыми щелочами образуетъ сульфосоли олова:

$$SnS+S+K_2S=K_2SnS_3.$$

Двусѣрнистое олово SnS_2, получаемое дѣйствіемъ сѣроводорода на растворы окиси олова, образуетъ желтый аморфный порошокъ. Если прокалить смѣсь оловянныхъ опилокъ, сѣры и нашатыря, то оно получается въ кристаллическомъ состояніи въ видѣ золотистыхъ блестящихъ чешуекъ и называется *муссивнымъ* или *сусальнымъ золотомъ.* Аморфное сѣрнистое олово растворяется въ HCl и разлагается азотной кислотою,—кристаллическое же видоизмѣненіе не измѣняется отъ этихъ кислотъ.

Въ сѣрнистыхъ щелочахъ двусѣрнистое олово растворяется, образуя сульфо-соли (ср. стр. 216), которыя хорошо кристаллизуются, напр. $Na_2SnS_3+2H_2O$. Кислоты осаждаютъ изъ этихъ растворовъ двусѣрнистое олово.

Титанъ.	**Цирконій.**	**Торій.**(*)
$Ti=48.$	$Zr=90.$	$Th=234.$

Какъ ванадій, ніобій и танталъ относятся къ элементамъ группы фосфора (ср. стр. 135), въ такомъ же отношеніи три рѣдкихъ элемента: титанъ, цирконій и торій находятся къ группѣ кремнія (ср. періодическую систему элементовъ):

P = 31	V = 51	Si = 28	Ti = 48
As = 75	Nb = 94	—	Zr = 90
Sb = 122	Ta = 182	Sn = 117,8	Th = 234

Эти элементы вполнѣ сходны съ оловомъ. Въ свободномъ состояніи они полу-металличны, а въ соединеніяхъ имѣютъ болѣе металлическій характеръ, чѣмъ олово. Они четырех-атомны и образуютъ соединенія по типу MeX_4, гдѣ X означаетъ одноатомные элементы и группы; соединенія низшаго типа MeX_2, соотвѣтствующія закиси олова, для нихъ неизвѣстны. Гидраты ихъ $Me(OH)_4$ и $MeO(OH)_2$ имѣютъ болѣе основной характеръ, чѣмъ гидраты олова и способны образовать съ кислотами довольно прочныя соли; основность возрастаетъ послѣдовательно въ порядкѣ Sn, Ti, Zr, Th. Соотвѣтственно тому, кислотность, т. е. способность замѣщать водородъ металлами, постепенно уменьшается; гидратъ торія $Th(OH)_4$ не даетъ металлическихъ солей.

Титанъ.

$Ti=48.$

Титанъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ ангидрида или двуокиси TiO_2, образуя минералы *рутилъ*, *анатазъ* и *брукитъ*, и въ видѣ титановыхъ солей, напр. $CaTiO_3$ (перовскитъ) и $FeTiO_3$ (титанистый желѣзнякъ).

Металлическій титанъ получается накаливаніемъ фтористаго титанъ-калія $TiFl_6K_2$ съ металлическимъ каліемъ. Онъ представляетъ сѣрый порошокъ, похожій на возстановленное водородомъ желѣзо. При нагрѣваніи на воздухѣ онъ сгараетъ. Въ разведенной соляной и сѣрной кислотахъ онъ растворяется съ выдѣленіемъ водорода.

Хлорный титанъ $TiCl_4$, получаемый подобно хлористому кремнію, дѣйствіемъ хлора на накаленную смѣсь титановаго ангидрида и угля, есть безцвѣтная, дымящаяся на воздухѣ жидкость съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,76, которая кипитъ при 136°. Плотность пара = 95

*) Къ этой группѣ, вѣроятно, принадлежитъ и Церій (Ce = 140), образующій соединенія CeX_4 и Ce_2X_6. Мы его разсмотримъ при церитовыхъ металлахъ.

(H = 1), соотвѣтственно молекулярной формулѣ $TiCl_4 = 189,6$. Съ водою $TiCl_4$ содержится какъ $SnCl_4$. Извѣстно также соединенie Ti_2Cl_6, аналогичное по составу съ C_2Cl_6.

Фтористый титанъ $TiFl_4$ способенъ образовать хорошо кристаллизующіяся двойныя соли, к. т. $TiFl_4.2KFl = TiFl_6K_2$, соотвѣтствующія кремне-фтористо-водороднымъ солямъ (стр. 152).

Титановая кислота H_4TiO_4 получается въ видѣ бѣлаго порошка, если соляно-кислые растворы титановыхъ солей осаждать амміакомъ. Подъ эксикаторомъ она теряетъ частицу воды и переходитъ въ *гидратъ* $TiO(OH)_2$. Подобно оловянной и кремневой кислотамъ, титановая кислота способна давать *поликислоты*. При накаливаніи гидраты даютъ *ангидридъ* TiO_2, который при накаливаніи въ струѣ водорода образуетъ окись Ti_2O_3. Ангидридъ нерастворимъ въ кислотахъ, но образуетъ съ щелочами соли; фтористый водородъ растворяетъ его, переводя въ фтористый титанъ.

Къ крѣпкимъ кислотамъ гидраты титана относятся какъ слабыя основанія; *сѣрная соль* $(TiO)SO_4$ разлагается водою.

Соли титановой кислоты съ щелочными металлами, напр. Na_2TiO_3, малопостоянны; другія соли встрѣчаются въ природѣ, к. т. $CaTiO_3$, $MgTiO_3$ и титанистый желѣзнякъ $FeTiO_3 = TiO_2.FeO$.

Титанъ способенъ образовать съ азотомъ нѣсколько соединеній. Если накалить титановой ангидридъ въ струѣ амміака, то получается темно-фіолетовый порошокъ состава TiN_2. Соединеніе Ti_5CN_4, называемое *азотисто-синеродистымъ титаномъ*, встрѣчается въ видѣ мѣднокрасныхъ кубовъ въ шлакахъ доменныхъ печей, при выплавкѣ желѣзныхъ рудъ, содержащихъ титановыя соединенія.

Цирконій.

$Zr = 90$.

Цирконій весьма рѣдко встрѣчается въ природѣ, преимущественно въ видѣ кремневыхъ соединеній, между которыми наичаще встрѣчается минералъ *цирконъ* $ZrSiO_4$.

Металлическій цирконій получается подобно титану въ видѣ аморфнаго чернаго порошка и въ кристаллическихъ листочкахъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 4,15. Кислотами мало измѣняется. *Хлористый цирконій* $ZrCl_4$, получаемый подобно $TiCl_4$, есть бѣлая кристаллическая масса, способная перегоняться. *Фтористый цирконій* $ZrFl_4$ образуетъ двойныя соли, сходныя съ кремнефтористыми металлами.

Цирконовая кислота $Zr(OH)_4$ или гидратъ цирконія осаждается амміакомъ изъ кислотныхъ солей ея, въ видѣ бѣлаго объемистаго осадка, который не растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ. При накаливаніи она даетъ ангидридъ или двуокись цирконія ZrO_2.

Если нагрѣть гидратъ или двуокись цирконія съ крѣпкой сѣрной кислотою, то получается сѣрная соль $Zr(SO_4)_2$, которая способна растворять гидратъ цирконія образуя соль $ZrO(SO_4)$.

При сплавленіи съ углекислымъ натромъ, окись цирконія вытѣсняетъ угольный ангидридъ и образуетъ натріевыя соли Na_2ZrO_3 и Na_4ZrO_4 сходныя съ солями оловянной кислоты. Первая соль разлагается водою на гидратъ цирконія и ѣдкій натръ.

Торій.

$Th = 234$.

Торій встрѣчается въ видѣ силиката *торита*, и то весьма рѣдко. Свободный торій представляетъ темносѣрный порошокъ, который будучи нагрѣтъ на воздухѣ, сгараетъ; удѣльный вѣсъ его 7,7.

Гидратъ торія $Th(OH)_4$ и *окись торія* ThO_2 не растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ. Съ сѣрной кислотою они даютъ *сѣрную соль* $Th(SO_4)_2$, которая кристаллизуется съ 9 частицами воды. При сплавленіи съ содою окись торія не образуетъ солей.

Боръ.

$B = 11$.

Къ элементамъ съ металлоиднымъ характеромъ относится еще боръ, стоящій особнякомъ между металлоидами. Представляя въ свободномъ состояніи, а также по металлоидному характеру, нѣкоторое сходство съ углеродомъ и кремніемъ, онъ съ другой стороны приближается къ металламъ—а спеціально къ бериллію и алюминію (ср. періодическую систему элементовъ). Подобно металламъ, онъ не соединяется съ водородомъ, а кислородное соединеніе его B_2O_3, хотя имѣетъ преимущественно кислотный характеръ и образуетъ соли только съ основаніями, но приближается къ такимъ неопредѣленнымъ металлическимъ окисламъ, какъ напр. окись алюминія (Al_2O_3). Боръ *трехатоменъ* и образуетъ соединенія исключительно по типу BX_3.

Боръ встрѣчается въ природѣ въ видѣ борной кислоты и нѣкоторыхъ солей ея. Въ свободномъ состояніи онъ существуетъ въ аморфномъ и кристаллическомъ видахъ. Первая модификація получается, если борный ангидридъ

смѣшанный съ кусками натрія, накалить безъ доступа воздуха при краснокалильномъ жарѣ:

$$\underset{\text{Борный ангидридъ.}}{B_2O_3} + 3Na = \underset{\text{Борнонатріев. соль.}}{Na_3BO_3} + B.$$

Сплавъ обробатываютъ разведенной соляной кислотою, которая растворяетъ борно-натріевую соль, оставляя свободный боръ. Получаемый этимъ путемъ *аморфный боръ*, представляетъ зеленовато-бурый порошокъ, который при накаливаніи на воздухѣ загорается и образуетъ борный ангидридъ. Дѣйствіемъ азотной и сѣрной кислотъ, онъ окисляется въ борную кислоту. Изъ всѣхъ элементовъ, аморфный боръ одинъ обладаетъ способностью при накаливаніи прямо соединяться съ азотомъ. При сплавленіи съ фосфорной кислотою онъ вытѣсняетъ фосфоръ.

Кристаллическое видоизмѣненіе бора получается, если борный ангидридъ накалить съ металлическимъ алюминіемъ. Тогда выдѣленный алюминіемъ боръ растворяется въ избыткѣ сплавленнаго алюминія и кристаллизуется въ немъ по охлажденіи. Растворяя алюминій въ соляной кислотѣ, мы получаемъ боръ въ видѣ темныхъ, болѣе или менѣе прозрачныхъ, квадратныхъ кристалловъ, имѣющихъ удѣльный вѣсъ 2,63 *). По блеску, лучепреломленію и твердости эти кристаллы очень сходны съ алмазомъ. Кристаллическій боръ весьма постояненъ; онъ не измѣняется при накаливаніи на воздухѣ и не окисляется кислотами. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали онъ даетъ борную соль; накаленный въ атмосферѣ хлора, онъ сгараетъ.

Хлористый боръ BCl_3 получается накаливаніемъ бора въ струѣ хлора, или же при пропусканіи хлора чрезъ накаленную смѣсь борнаго ангидрида и угля (ср. $SiCl_4$ и Al_2Cl_6):

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

(*) По новымъ изслѣдованіямъ эти кристаллы представляютъ не чистый боръ, но заключаютъ алюминій и углеродъ.

Хлористый боръ есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 18°; удѣльный вѣсъ ея = 1,35. Плотность ея паровъ = 58,6 (H = 1) или = 4,0 (воздухъ = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $BCl_3 = 117{,}2$. Онъ сильно дымится на воздухѣ и, подобно другимъ галоиднымъ металлоидамъ, разлагается водою на борную кислоту и хлороводородъ:

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Хлористый боръ можетъ быть полученъ также дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на борный ангидридъ:

$$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3.$$

Фтористый боръ BFl_3 вполнѣ сходенъ съ фтористымъ кремніемъ и получается одинаковыми способами: дѣйствуютъ фторо-водородомъ на борный ангидридъ или же нагрѣваютъ смѣсь ангидрида и фтористаго кальція съ крѣпкой сѣрной кислотою (срав. стр. 151).

$$B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 3H_2O + 2BFl_3.$$

Фтористый боръ есть безцвѣтный газъ, сильно дымящійся на воздухѣ; удѣльный вѣсъ его = 34 (H = 1), соотвѣтственно молекулярной формулѣ $BFl_3 = 68$. Онъ весьма легко растворяется въ водѣ. При стояніи этотъ растворъ выдѣляетъ борную кислоту, а въ растворѣ имѣется *боро-фтороводородистая кислота*:

$$4BFl_3 + 3H_2O = 3BFl_4H + B(OH)_3$$

Реакція эта вполнѣ аналогична съ реакціею образованія кремне-фтороводорода изъ $SiFl_4$ (ср. стр. 152). Боро-фтороводородъ представляетъ кислоту, извѣстную только въ растворѣ и въ видѣ солей.

Борная кислота H_3BO_3 или $B(HO)_3$. Въ нѣкоторыхъ вулканическихъ мѣстностяхъ, преимущественно въ Италіи, въ Тосканѣ, выдѣляются изъ трещинъ земли водяные пары, заключающіе небольшое количество борной кислоты (fumarole и suffioni). Эти пары заставляютъ вхо-

дить въ бассейны съ водою (lagoni). Изъ насыщенныхъ растворовъ, по охлажденіи, кристаллизуется сырая борная кислота; она встрѣчается также въ видѣ минерала *сассолина*. Для полученія чистой борной кислоты горячій растворъ буры, или борнонатріевой соли, осаждаютъ соляной кислотою.

Борная кислота представляетъ безцвѣтныя, блестящія листочки, которыя растворяются въ 25 ч. воды при $+14^{\circ}$, а въ 3 частяхъ при 100°. Растворъ имѣетъ слабо кислую реакцію. Замѣчательно, что онъ, подобно щелочнымъ растворамъ, окрашиваетъ куркумовую бумажку въ *краснобурый* цвѣтъ. Спиртовый растворъ борной кислоты горитъ *зеленымъ* пламенемъ. Обѣими реакціями борная кислота легко можетъ быть охарактеризована.

Будучи нагрѣта до 100°, борная кислота отдаетъ частицу воды и переходитъ въ *ангидро-кислоту* HBO_2, которая при накаливаніи образуетъ *ангидридъ* B_2O_3. Бѣлая легкоплавкая стекловидная масса, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,8, которая только при сильномъ накаливаніи нѣсколько летуча. Въ водѣ ангидридъ растворяется, образуя борную кислоту.

Борная кислота представляетъ кислоту только весьма слабую, которая вытѣсняется изъ ея солей почти всѣми другими кислотами. При сплавленіи же, вслѣдствіе нелетучести ея ангидрида, она вытѣсняетъ почти всѣ другія кислоты изъ солей ихъ. Ни $B(OH)_3$, ни BO_2H не образуютъ соотвѣтствующихъ солей. Обыкновенныя борныя соли, напр. бура $Na_2B_4O_7$ производятся отъ ангидрокислоты $H_2B_4O_7$, которую можно назвать тетраборною (ср. стр. 233):

$$4H_3BO_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7.$$

Подробности относительно борныхъ солей изложены при бурѣ.

Азотный боръ NB образуется при накаливаніи аморфнаго бора въ струѣ азота или амміака, и если смѣсь борнаго ангидрида и угля сильно прокалить въ воздухѣ или азотѣ. Бѣлый аморфный порошокъ, который въ пламени газовой горѣлки выдѣляетъ весьма яркій зеленовато-бѣлый свѣтъ. Реагируя на перегрѣтые водяные пары, он образуетъ борную кислоту и амміакъ:

$$BN + 3H_2O = B(OH)_3 + NH_3,$$

реакція, которая, быть можетъ, будетъ служить для техническаго добыванія амміака изъ азота.

Періодическая система элементовъ.

Въ предъидущемъ были разсмотрены четыре группы элементовъ и соединенія ихъ съ водородомъ, галоидами и кислородомъ. Замѣчательныя соотношенія элементовъ каждой группы, а также четырехъ группъ между собою, на которыя неоднократно было указано, выступаютъ еще разительнѣе, если разсматривать элементы въ той связи, въ которой они являются въ *періодической системѣ элементовъ*. Мѣсто занимаемое элементомъ въ этой системѣ до высокой степени опредѣляетъ весь его физическій и химическій характеръ.

Періодическая система основана на группировкѣ элементовъ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса. Уже давно обращали вниманіе на замѣчательныя законности, проявляющіяся между атомными вѣсами аналогичныхъ элементовъ, но только въ 1869 году Д. Менделѣевъ показалъ, что всѣ элементы подчинены одному общему закону **періодичности**, по которому свойства ихъ *находятся въ періодической зависимости отъ величины атомнаго вѣса* *).

Если расположить элементы по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, то мы замѣчаемъ, что черезъ нѣкоторый промежутокъ являются элементы сходные съ предъидущими. Такимъ образомъ проявляется нѣсколько періодовъ, выражаемыхъ въ слѣдующихъ горизонтальныхъ рядахъ

*) Относительно участія Лотара Мейера въ установленіи періодической системы мы отсылаемъ къ оригинальнымъ статьямъ ср. стр. 246).

(для наглядности выставлены только знаки элементовъ безъ ихъ атомныхъ вѣсовъ):

1)	Li	Be	B	C	N	O	Fl
2)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

3)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br
4)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
5)	Cs	Ba	(La,Ce,Di)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6)	—	—	—	—	Ta	W	—	Os	Jr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
7)	—	—	—	Th	—	Ur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ряды литій Li до фтора Fl, и натрій Na до хлора Cl, представляютъ два періода отъ 7 элементовъ, въ которыхъ соотвѣтствующіе элементы проявляютъ большую, но не полную аналогію ихъ свойствъ: натрій сходенъ съ литіемъ, магній съ берилліемъ, хлоръ съ фторомъ и т. д. Затѣмъ слѣдуютъ два ряда отъ 17 элементовъ, калій K до брома Br, и рубидій Rb до іода J. Ряды 5-ый и 6-ой неполны и вѣроятно составляютъ въ совокупности одинъ рядъ или періодъ; въ 7-омъ рядѣ пока только стоятъ два элемента, торій Th и уранъ Ur. Такимъ образомъ мы имѣемъ три большихъ періода, въ которыхъ сопоставленные члены проявляютъ почти полную аналогію; элементы K Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ga Jn Tl, As Sb Bi и т. д. столь сходны что они напоминаютъ отношенія между гомологическими рядами углеводородныхъ соединеній и по этому могутъ быть названы *гомологами*. Только третій большой періодъ въ серединѣ по видимому представляетъ нѣсколько иной характеръ.

Если сличать 3 большихъ періода съ двумя первыми малыми, то мы видимъ въ первыхъ членахъ большую аналогію (гомологію): Li и Na сходны съ K Rb Cs, Be и Mg сходны съ Ca Sr Ba. Затѣмъ сходство ослабѣваетъ и по видимому исчезаетъ въ послѣдующихъ членахъ; оно появляется снова только въ послѣднихъ членахъ, к. т. въ N P As Sb Bi, въ O S Se Te, въ Fl Cl Br J. По этому характеръ (или функція) трехъ большихъ періодовъ въ

серединѣ другой, чѣмъ у двухъ малыхъ періодовъ; но во всѣхъ періодахъ замѣчается постепенное законное измѣненіе въ свойствахъ рядомъ стоящихъ *гетерологическихъ* элементовъ. Это особенно разительно выражается надъ измѣримыми физическими свойствами, которыя всѣ въ серединѣ періодовъ (какъ большихъ, такъ и малыхъ) показываютъ максимумъ или минимумъ,—какъ это видно напр. надъ удѣльными вѣсами элементовъ въ твердомъ состояніи (ср. атомные объемы, стр. 254):

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
уд. вѣса:	0,97	1,7	2,5	2,5	2,0	1,9	1,3

Особенно рельефно это выражается при графическомъ изображеніи отношенія атомныхъ чиселъ къ числамъ измѣримыхъ свойствъ.

Такая же законность проявляется у двухъ малыхъ періодовъ и надъ химическими свойствами, а въ особенности надъ атомностью элементовъ въ соединеніяхъ ихъ съ водородомъ или съ углеводородными группами (см. стр. 160 и 248); водородная атомность возрастаетъ и уменьшается періодично съ уплотненіемъ вещества:

$$\overset{I}{NaR} \quad \overset{II}{MgR_2} \quad \overset{III}{AlR_3} \quad \overset{IV}{SiH_4} \quad \overset{III}{PH_3} \quad \overset{II}{SH_2} \quad \overset{I}{ClH}$$

Нѣсколько иначе атомность является въ трехъ большихъ періодахъ. Въ нихъ замѣчается двойная періодичность, вслѣдствіе которой первые 7 и послѣдніе 7 элементовъ сходны по атомности съ 7-ью членами двухъ малыхъ періодовъ (см. стр. 244). Чтобы выразить эту двойную періодичность и аналогію, три большихъ періода разбиваютъ на двѣ строчки отъ 7-ми элементовъ, и соподставляютъ ихъ подъ соотвѣтствующіе члены двухъ малыхъ періодовъ,—при чемъ средніе три элемента большихъ періодовъ (заключенные въ таблицѣ на стр. 244 между штрихованными вертикальными линіями), какъ неимѣющіе аналоговъ, стоятъ особнякомъ. Такимъ образомъ мы получаемъ слѣдующую таблицу, составленную и 7-ми или 8-ми главныхъ вертикальныхъ группъ аналогичныхъ элементовъ:

Li	Be	B	C	N	O	Fl			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br			
Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J			
Cs	Ba (LaCeDi)	—	—	—	—		—	—	—
—	—(Er)	—	Ta	W	—		Os	Jr	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—			

Эта же самая группировка, вмѣстѣ съ атомными вѣсами элементовъ, изображена и на таблицѣ на стр. 247. При такомъ изображеніи необходимо имѣть въ виду, что главная аналогія (гомологія) трехъ большихъ періодовъ выражается въ трехъ безпрерывныхъ горизонтальныхъ рядахъ (стр. 244), и что размѣщеніе ихъ въ двѣ строки соотвѣтствуетъ только второстепенной двойной аналогіи съ двумя малыми періодами.

Въ періодической системѣ до значительной степени выражается весь характеръ даннаго элемента; мѣсто занимаемое имъ опредѣляетъ почти всѣ физическія и химическія свойства его,—какъ это въ послѣдствіи будетъ изложено при отдѣльныхъ группахъ металловъ. Здѣсь мы ограничимся главнымъ образомъ указаніемъ на связь между атомными вѣсами элементовъ и ихъ атомностью, опредѣляющей формы а слѣдовательно до нѣкоторой степени и свойства соединеній *).

При первоначальномъ установленіи періодической системы требовалось было измѣнить нѣкоторыя принятыя тогда атомныя числа. Такъ для индія Jn атомный вѣсъ измѣненъ былъ въ 113 (вмѣсто

*) Желающимъ ближе познакомиться съ періодической системою указываемъ на слѣдующія статьи: *Д. Менделѣевъ*: Журналъ Русск. Хим. Общ. I томъ, стр. 60, II т. стр. 14, III т. стр. 25; Ann. Chem. Phar. Supp. B. VIII p. 133 и томъ 168 стр. 45 и его «Основы Химіи». 3-е изд. *Lothar Meyer*: Ann. Chem. Phar. Supp. B. VII p. 354, и его Moderne Theorien der Chemie, 3-е изданіе 1878 г.

Періодическая система элементовъ.

Періоды	Ряды	I группа.	II группа.	III группа.	IV группа.	V группа.	VI группа.	VII. группа.	VIII группа.
H-соединенія Высшіе соляные окислы.		— R_2O	— RO	— R_2O_3	RH_4 RO_2	RH_3 R_2O_5	RH_2 RO_3	RH R_2O_7	(R_2H) $(RO_4$ RO_2 $RO)$
1-й	1-й.	H 1 Li 7	Be 9	B 13	C 12	N 14	O 16	Fl 19	
2-й	2-й.	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35	
3-й	3-й.	K 39	Ca 40	Sc 45	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 58 Ni 58
	4-й.	Cu 63	Zn 65	Ga 70	—	As 75	Se 78	Br 80	
4-й	5-й.	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	—	Ru 104 Rh 104 Pd 106
	6-й.	Ag 108	Cd 112	Jn 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	J 127	
5-й	7-й.	Cs 132	Ba 137	(La 139	Ce 140 Di 144)	—	—	—	
	8-й.	—	—	—	—	—	—	—	
	9-й.	—	—	(Er 178)	—	Ta 182	W 184	—	Os (198) Jr 192 Pt 196
	10-й.	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 210	—	—	
	11-й.	—	—	—	(Th 234)	—	Ur 240	—	

Атомные вѣса элементовъ округлены; заключенные въ скобки не установлены еще положительно.

75,8) а для урана въ 240 (вмѣсто 120); всѣ подобныя измѣненія
теперь оправданы экспериментальными изслѣдованіями. По этому не
подлежитъ сомнѣнію что и для теллура настоящій атомный вѣсъ
окажется нѣсколько меньше найденнаго (128), какъ это требуется
его положеніемъ въ системѣ. Тоже самое относится и до осмія
(найдено 198),—тѣмъ болѣе и для иридія новѣйшія изслѣдованія
установили меньшій вѣсъ (192,7), чѣмъ принималось прежде (197).
Далѣе на основаніи періодической системы предвидѣлось суще-
ствованіе новыхъ неизвѣстныхъ элементовъ, соотвѣтственно не за-
нятымъ мѣстамъ въ системѣ. Дѣйствительно два такихъ пробѣла
теперь пополнены открытіемъ *галлія* Ga = 70 и Скандія Sc = 45;
свойства ихъ вполнѣ оказались согласными съ выводимыми на осно-
ваніи системы. Теперь между элементами четырехъ первыхъ періо-
довъ недостаетъ только двухъ (срав. стр. 244): элементъ стоящій
между галліемъ и мышьякомъ, низшій гомологъ олова, съ атом-
нымъ вѣсомъ около 73, и первый гомологъ марганца (Mn), стоящій
между молибденомъ и рутеніемъ, съ атомнымъ вѣсомъ около 100.
Пробѣлы въ 5-мъ и 6-мъ рядѣ вѣроятно объясняются особенной
функціею третьяго большаго періода.
Весьма наглядно въ періодической системѣ представляется отно-
шеніе металловъ къ металлоидамъ. Первые члены всѣхъ періодовъ
составлены изъ наиболѣе электро-положительныхъ основныхъ ме-
талловъ Li Na K Rb Cs, называемыхъ щелочными. Основной харак-
теръ ослабляется въ послѣдующихъ гетерологичныхъ членахъ и по-
степенно переходитъ въ электро-отрицательный кислотный харак-
теръ металлоидовъ; послѣдними членами являются наиболѣе энер-
гичные металлоиды Fl, Cl, Br и J. Притомъ мы видимъ, что въ
послѣдующихъ періодахъ, съ болѣе высокими атомными вѣсами,
основность преобладаетъ надъ кислотностью: въ первомъ періодѣ
имѣется 5 металлоидовъ B, C, N, O и Fl, во второмъ періодѣ 4
(Si, P, S и Cl), а въ двухъ большихъ періодахъ только по три ме-
таллоида (As, Se, Br и Sb, Te, J). Съ металлоиднымъ характеромъ
связано свойство давать съ водородомъ летучія соединенія; такія
же соединенія металлоиды и образуютъ съ углеводородными груп-
пами (CH_3, C_2H_5, C_3H_7), которыя во многихъ отношеніяхъ сходны
съ водородомъ. Это послѣднее свойство пространяется и на при-
легающіе къ металлоидамъ мало основные металлы; соединенія ихъ
съ углеводородными группами, к. т. $Mg(CH_3)_2$ и $Al(CH_3)_3$, назы-
ваемыя *металлоорганическими* соединеніями, вполнѣ сходны съ H—
соединеніями металлоидныхъ элементовъ. По этому всѣ члены двухъ
малыхъ періодовъ даютъ также металло-органическія соединенія,
постоянство которыхъ однако постепенно уменьшается съ возраста-
ніемъ основности; въ трехъ же большихъ періодахъ способность
эта простирается только до Zn, Cd и Hg (начиная отъ Br, J и Bi).
Вслѣдствіе противуположнаго характера (металлическаго и метал-
лоиднаго) двухъ концовъ періодовъ въ таблицѣ, выражающей двойную
періодичность трехъ большихъ періодовъ, въ семи главныхъ верти-
кальныхъ аналогичныхъ группахъ мы имѣемъ по двѣ подгруппы:
правыя болѣе металлическаго основнаго—лѣвыя болѣе металлоид-
наго характера. Такъ въ столбцѣ V имѣется болѣе основная под-

группа V, Nb, Ta и металлоидная As, Sb, Bi; въ столбцѣ II нахо-
дятся сильно основные металлы Ca, Sr, Ba и менѣе основные тя-
желые металлы Zn, Cd, Hg. Элементы группы VIII составляютъ
постепенный переходъ отъ первыхъ къ послѣднимъ.

Главный выводъ, неизбѣжно вытекающій изъ закона періодично-
сти, есть тотъ, что различные элементарные атомы представляютъ
уплотненіе однаго и того же первоначальнаго вещества; только
тогда становится понятнымъ, что свойства элементовъ суть функціи
изъ атомнаго вѣса. Прежде полагали, что эта первоначальная ма-
терія есть водородъ (гипотеза Prout'а), потому что атомные вѣса
всѣхъ элементовъ казались кратными атомнаго вѣса водорода. Но
новыя изслѣдованія Stas'а, произведенныя съ необычайной точностью
показали, что предположеніе это ошибочно. Имъ установлены слѣ-
дующія атомныя числа, отнесенныя къ водороду = 1:

Кислородъ	O =	15,960
Хлоръ	Cl =	35,368
Бромъ	Br =	79,750
Іодъ	J =	126,533
Серебро	Ag =	107,660
Калій	K =	39,040

Употребляемыя обыкновенно, какъ и въ этомъ учебникѣ, атом-
ныя числа суть только округленныя, такъ какъ это достаточно для
обыкновенныхъ цѣлей.

Связь между атомностію и періодичностію. Группа
I таблицы обнимаетъ одно-атомные, группа II дву-атомные
металлы. Въ группѣ III находится трехатомный металло-
идъ боръ и трехатомные металлы Al, Sc, Y и Ga, In, Tl.
Въ четырех-атомной группѣ углерода атомность дости-
гаетъ своего максимума. Затѣмъ, съ повышеніемъ атом-
наго вѣса, атомность постепенно понижается: группа азо-
та (V) трехатомна, группа кислорода (VI) двухтомна,
группа галоидовъ (VII) одноатомна. Такая атомность эле-
ментовъ опредѣляется ихъ соединеніями съ водородомъ
и съ углеводородными группами, (см. стр. 248), или гдѣ
такихъ не существуетъ, какъ для многихъ металловъ,
галоидными соединеніями:

			IV	III	II	I
			CH_4	NH_3	OH_2	FlH
I	II	III				
LiCl	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NCl_3	OCl_2	Fl_2
NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	SCl_2	Cl_2

Элементы первыхъ четырехъ группъ неспособны образовать съ галоидами высшихъ соединеній. Но мы знаемъ, что высшіе аналоги азота, кислорода и хлора способны соединяться также съ большимъ количествомъ галоидныхъ атомовъ (срав. стр. 164), напр. PCl_5, SCl_4, JCl_3. Эта высшая атомность элементовъ трехъ послѣднихъ группъ еще яснѣе выражается надъ кислородными соединеніями. Если мы сопоставимъ высшіе окислы элементовъ семи аналогичныхъ группъ, способные образовать соли (*соляные окислы*), то мы получимъ слѣдующій рядъ предѣльныхъ формъ:

$$\overset{I}{R_2O}\quad \overset{II}{RO}\quad \overset{III}{R_2O_3}\quad \overset{IV}{RO_2}\quad \overset{V}{R_2O_5}\quad \overset{VI}{RO_3}\quad \overset{VII}{R_2O_7}.$$

Поэтому элементы первыхъ четырехъ группъ въ соединеніяхъ съ кислородомъ проявляютъ туже самую атомность какъ и въ соединеніяхъ съ водородомъ и галоидами. Для трехъ послѣдующихъ же группъ, мы замѣчаемъ постепенно увеличивающуюся атомность въ высшихъ соляныхъ окислахъ. Для уясненія, сопоставимъ элементы второй группы, такъ какъ фторъ и кислородъ не даютъ кислородныхъ соединеній:

$$\overset{I}{Na_2O}\quad \overset{II}{MgO}\quad \overset{III}{Al_2O_3}\quad \overset{IV}{SiO_2}\quad \overset{V}{P_2O_5}\quad \overset{VI}{SO_3}\quad \overset{VII}{Cl_2O_7}.$$

Кромѣ этихъ высшихъ окисловъ, элементы трехъ послѣднихъ группъ способны образовать низшіе окислы, возвращаясь такимъ образомъ къ водородной атомности:

$\overset{III}{P_2O_3}$	$\overset{IV}{SO_2}$	$\overset{V}{J_2O_5}$
	$\overset{II}{(SCl_2)}$	$\overset{III}{Cl_2O_3}$
		$\overset{I}{Cl_2O}.$
PH_3	SH_2	$ClH.$

Эта послѣдовательность и законность въ измѣненіи атомности въ кислородныхъ соединеніяхъ явно опредѣ-

ляется періодическою системою элементовъ. Изъ этого мы должны заключить, что относительно кислорода элементы трехъ послѣднихъ группъ дѣйствительно проявляютъ различную атомность, которая однако (за немногими исключеніями) мѣняется только изъ четнаго числа въ четное, а изъ нечетнаго въ нечетное, и что эти соединенія нельзя объяснить на основаніи постоянной (водородной) атомности цѣпеобразнымъ сцѣпленіемъ кислородныхъ атомовъ (срав. стр. 166).

Совершенно аналогично окисламъ, представляются и гидраты или гидрокиси этихъ семи группъ. Мы имѣемъ слѣдующій рядъ высшихъ или предѣльныхъ гидратовъ:

$$\overset{I}{Na(OH)}\quad \overset{II}{Mg(OH)_2}\quad \overset{III}{Al(OH)_3}\quad \overset{IV}{Si(OH)_4}$$
$$\overset{V}{P(OH)_5}\quad \overset{VI}{S(OH)_6}\quad \overset{VII}{Cl(OH)_7}.$$

Гидраты элементовъ первыхъ четырехъ группъ существуютъ въ свободномъ состояніи, за исключеніемъ гидрата углерода $C(OH)_4$. Сильно щелочной характеръ гидратовъ группы I ($NaOH$) постепенно ослабляется и переходитъ въ слабо кислотный $Si(OH)_4$. Гидраты же послѣднихъ трехъ группъ, имѣющіе кислотный характеръ или не существуютъ, или весьма непостоянны. Отдавая 1, 2 или 3 частицы воды, они переходятъ въ кислоты:

$\overset{V}{PO(OH)_3}$	$\overset{VI}{SO_2(OH)_2}$	$\overset{VII}{ClO_3.OH}.$
Фосфорная	Сѣрная	Хлорная.

Основность этихъ кислотъ равняется количеству атомовъ водорода въ PH_3, SH_2 и ClH.

Подобнымъ образомъ содержатся непредѣльные гидраты:

$\overset{III}{P(OH)_3}$	$\overset{IV}{S(OH)_4}$	$\overset{V}{Cl(OH)_5}$
	$\overset{II}{S(OH)_2}$	$\overset{III}{Cl(OH)_3}$
		$\overset{I}{Cl(OH)}.$

От гидрата $S(OH)_4$ производится кислота SO_3H_2 (сѣрнистая), отъ гидрата $Cl(OH)_5$ кислота ClO_3H (хлорноватая), отъ гидрата $Cl(OH)_3$ кислота ClO_2H (хлористая). Гидраты $P(OH)_3$, $S(OH)_2$, $Cl(OH)$ непостоянны и извѣстны только въ ихъ производныхъ.

Высшими гидратами объясняется также, во многихъ случаяхъ, существованіе такъ называемыхъ соединеній съ кристаллизаціонной водою, или обыкновенныхъ гидратовъ. Такъ гидратъ $H_2SO_4+2H_2O$ (стр. 185) соотвѣтствуетъ формулѣ $S(OH)_6$; гидратъ HNO_3+2H_2O (стр. 195) формулѣ $N(OH)_5$; гидратъ $HClO_4+2H_2O$ формулѣ $ClO(OH)_5$. Эти гидраты, уподобляемые многоосновнымъ кислотамъ, въ большинствѣ случаевъ не даютъ соотвѣтствующихъ солей, такъ какъ кислотность гидроксиловыхъ группъ слишкомъ слаба, чтобы замѣщать весь водородъ металлами. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ однако извѣстны подобныя соли. Такъ многометалльныя соли іодной кислоты, к. т. $JO(OAg)_5$ и $JO_2(OAg)_3$ (срав. іоднонатріевую соль) очевидно производятся отъ предѣльнаго гидрата $J(OH)_7$.

Такимъ образомъ, кажущіяся аномаліи въ ученіи объ атомности находятъ себѣ полное выраженіе въ періодической системѣ элементовъ. Элементы способны обнаруживать, въ опредѣленныхъ предѣлахъ, различную атомность (ср. стр. 165). Основной принципъ атомности,—что атомы проявляютъ различное количественное сродство и что соединенія ихъ происходятъ взаимнодѣйствіемъ отдѣльныхъ единицъ сродства,—остается нетронутымъ и есть только выраженіе неоспоримыхъ фактовъ.

МЕТАЛЛЫ.

Хотя нельзя рѣзко разграничить металлы отъ металлоидовъ, но они по общему характеру представляютъ явную противоположность, какъ это и выражается въ періодической системѣ элементовъ. Въ физическомъ отношеніи характеръ металловъ опредѣляется тепло-и электро-проводностью ихъ, а также ихъ наружнымъ видомъ.

Въ химическомъ же отношеніи онъ проявляется главнымъ образомъ въ основности кислородныхъ соединеній, хотя съ увеличеніемъ числа присоединенныхъ къ металлу кислородныхъ атомовъ, основность постепенно уменьшается и переходитъ въ кислотность.

Физическія свойства металловъ.

Всѣ металлы, за исключеніемъ лишь ртути, суть твердыя, мало летучія тѣла; всѣ они непрозрачны и только нѣкоторые, выплющенные въ весьма тонкіе листочки, слегка просвѣчиваютъ, к. напр. золото. Въ сплошныхъ массахъ они имѣютъ бѣлый или сѣрый цвѣтъ; только золото и мѣдь ярко окрашены.

Всѣ металлы кристаллизуются въ формахъ правильной системы, за исключеніемъ немногихъ проявляющихъ также металлоидный характеръ. Такъ сурьма и висмутъ окристаллизованы въ гексагональной, а олово въ квадратной системѣ.

Удѣльный вѣсъ металловъ весьма различенъ и доходитъ отъ 0,59 до 22,4, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

Осмій	22,4	Марганецъ	8,0
Иридій	22,3	Желѣзо	7,8
Платина	21,4	Олово	7,3
Золото	19,3	Цинкъ	7,1
Ртуть	13,59	Сурьма	6,7
Таллій	11,9	Мышьякъ	5,9
Палладій	11,8	Хромъ	5,9
Свинецъ	11,3	Алюминій	2,56
Серебро	10,5	Магній	1,75
Висмутъ	9,8	Кальцій	1,58
Мѣдь	8,9	Рубидій	1,52
Никкель	8,8	Натрій	0,97
Кадмій	8,6	Калій	0,86
Кобальтъ	8,5	Литій	0,59

Въ общемъ удѣльные вѣса металловъ, какъ и металлоидовъ, возрастаютъ съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ; притомъ замѣчается, что они находятся въ явной періодической зависимости отъ послѣднихъ. | Первые члены

всѣхъ періодовъ имѣютъ низкіе удѣльные вѣса, которые постепенно возрастаютъ къ серединѣ періодовъ, гдѣ достигаютъ максимума; затѣмъ удѣльные вѣса снова понижаются (ср. стр. 245). Это законное соотношеніе проявляется еще рельефнѣе если сличить не удѣльные вѣса элементовъ, а *удѣльные* или *атомные объемы* нхъ, т. е. частныя изъ атомныхъ вѣсовъ A на удѣльные вѣса d. Эти частныя $\frac{A}{d}$ прямо выражаютъ относительные объемы атомовъ (въ твердомъ или жидкомъ состояніи). Такъ атомный объемъ лития $\frac{7}{0,59} = 11,9$, а для калія $\frac{39}{0,86} =$
Періодическія измѣненія атомныхъ объемовъ обратны измѣненіямъ удѣльныхъ вѣсовъ, такъ какъ первые получены дѣленіемъ атомныхъ вѣсовъ на удѣльные вѣса. По этому въ періодахъ атомные объемы начиная отъ щелочныхъ металловъ Li, Na, K, Rb, Cs, постепенно уменьшаются, достигаютъ въ серединѣ періода минимума и затѣмъ снова возрастаютъ до послѣднихъ членовъ Fl, Cl Br, J. Для аналогичныхъ же элементовъ (стоящихъ въ вертикальныхъ рядахъ) почти всегда замѣчается возрастаніе атомнаго объема съ повышеніемъ атомнаго вѣса. Такъ какъ въ трехъ большихъ періодахъ измѣненія атомныхъ объемовъ представляютъ простую періодичность (а не двойную, какъ для атомности элементовъ) то мы и выражаемъ ихъ непрерывными строками (ср. стр. 244):

Атомные объемы элементовъ.

					Li	Be	B	C[1])	N	O[2])	Fl					
					11,9	4,4	4,1	3,6	—	17	—					
					Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl[2]).					
					23,7	13,8	10,7	11,2	13,5	15,7	25,6					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br
45,4	25,4	—	—	9,3	7,7	6,9	7,2	7,0	6,7	7,2	9,1	11,6	—	13,2	16,9	26,9
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
56,1	34,9	—	21,7	15,0	11,1	—	9,2	8,6	9,2	10,2	12,9	15,3	16,1	18,2	20,5	25,6

[1]) Въ видѣ алмаза.
[2]) Въ жидкомъ состояніи.

Cs	Ba	(L,Ce,Di)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	36,5	(22,20,22)	Ta	W	—	Os	Jr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
			16,9	9,6	—	9,4	8,7	9,3	10,2	14,7	17,1	18,1	21,1		
		Th	—	Ur											
		30		13											

Весьма замѣчательно, что элементы стоящіе въ началѣ и концѣ періодовъ (съ одной стороны щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs и щелочно-земельные Mg, Ca, Sr, Ba— съ другой стороны металлоиды и элементы группы кислорода и азота) обладаютъ наибольшей химической энергіею; нѣтъ сомнѣнія, что между послѣднимъ свойствомъ и атомными объемами существуетъ тѣсная причинная связь. Можно представить, что легкіе элементы, имѣющіе большіе атомные объемы, совершаютъ большія колебанія и поэтому легче и энергичнѣе вступаютъ въ химическія реакціи. Съ этимъ связанъ и тотъ фактъ, что при энергическихъ реакціяхъ выдѣляется и наибольшее количество тепла. Принадлежащіе къ нимъ металлы, съ удѣльнымъ вѣсомъ не больше 5, называютъ *легкими* металлами. Они легко окисляются и разлагаютъ воду, и даютъ сильно основные окислы, растворимые въ водѣ. *Тяжелые* же металлы, съ удѣльнымъ вѣсомъ больше 5, стоящіе въ серединѣ періодовъ, менѣе энергичны и основны, и даютъ нерастворимые въ водѣ кислородныя и сѣрнистыя соединенія. Самородныя соединенія ихъ обыкновенно имѣютъ металлическій блескъ и называются *рудами*— отъ чего и названіе тяжелыхъ металловъ рудными.

Всѣ металлы способны плавиться, хотя нѣкоторые только при высокой температурѣ гремучаго газа. Температуры плавленія разныхъ металловъ выражены въ слѣдующей таблицѣ:

Ртуть	—	39°	Алюминій	+	750°
Калій	+	62°	Серебро	+	1000°
Натрій	+	95°	Мѣдь	+	1100°
Олово	+	229°	Золото	+	1250°
Висмутъ	+	270°	Чугунъ	+	1200°

Кадмій	+	315°	Желѣзо	+	2100°
Свинецъ	+	334°	Платина	+	2000°
Цинкъ	+	423°	Иридій	+	2500°

Съ уменьшеніемъ плавкости уменьшается и летучесть. Ртуть кипитъ при 360°, калій, натрій и цинкъ перегоняются около 440°, и даже самые тугоплавкіе металлы нѣсколько летучи, особенно при дѣйствіи сильнаго гальваническаго тока.

Вслѣдствіе большой вязкости, почти всѣ металлы легко выплющиваются въ листы и вытягиваются въ проволоку; лучше всѣхъ плющатся золото и серебро. Только нѣкоторые металлы, к. т. сурьма и висмутъ, имѣющіе металлоидный характеръ, хрупки и могутъ стираться въ порошокъ. Всѣ эти физическія свойства находятся въ явной періодичной зависимости отъ атомныхъ вѣсовъ.

Теплоемкость элементовъ и теплотные паи.

Изъ физическихъ свойствъ въ химическомъ отношеніи наиболѣе важна теплоемкость металловъ, такъ какъ это свойство можетъ служить намъ для опредѣленія атомнаго вѣса нелетучихъ металловъ.

Чтобы нагрѣть одно и тоже вѣсовое количество различныхъ металловъ или тѣлъ вообще до одинаковой температуры, требуются весьма различныя количества тепла. Это видно изъ слѣдующаго опыта. Если мы къ 1 фунту воды при 0° нальемъ 1 фунтъ воды при 100°, то получаемая смѣсь двухъ фунтовъ воды будетъ имѣть температуру равную 50°. Количество тепла, требуемое для нагрѣванія 1 вѣс. части воды на 1° Ц, для всѣхъ температуръ отъ 0° до 100°, почти вполнѣ одинаково; оно названо единицею тепла или калоріею (ср. стр. 70). Если же къ 1 фунту воды при 0° прильемъ 1 фунтъ ртути при 100°, то температура воды и ртути окажется равною + 3,2°. Слѣдовательно, ртуть охлаждаясь на 96,8° (отъ 100° до 3,2°) выдѣлила 3,2 единицы тепла. Поэтому количества тепла, заключающіяся въ равныхъ вѣсовыхъ частяхъ воды и

относятся какъ 96,8 къ 3,2, т. е. теплоемкость жидкой ртути, отнесенная къ теплоемкости воды, принятой = 1, будетъ $\frac{3,2}{96,8} = 0,0332$.

Сличая найденныя такимъ образомъ теплоемкости твердыхъ элементовъ съ ихъ атомными вѣсами, мы тотчасъ находимъ, что онѣ обратно пропорціональны послѣднимъ, и что поэтому произведеніе изъ теплоемкости и атомнаго вѣса есть величина постоянная для всѣхъ элементовъ, за исключеніемъ весьма немногихъ. Этотъ фактъ найденъ былъ въ 1820 году французскими физиками *Дюлонгомъ* и *Пети*. *Атомы поэтому имѣютъ одинаковую теплоемкость*—законъ Дюлонга и Пети. Теплоемкости элементовъ въ твердомъ состояніи выражены въ слѣдующей таблицѣ, гдѣ W обозначаетъ теплоемкость, A атомный вѣсъ, а W × A = атомной теплоемкости:

Элементы.		W	A	W×A
Литій	Li	0,9 08	7	6,6
Бериллій	Be	0,407	9,3	3,8
Боръ аморф.	B	0,230	11	2,5
Уголь, графитъ	C	0,174	12	2,1
Алмазъ		0,143		1,7
Натрій	Na	0,293	23	6,7
Магній	Mg	0,245	24	6,0
Алюминій	Al	0,214	27,3	5,8
Кремній крист.	Si	0,165	28	4,6
Фосфоръ желт.	P	0,189	31	5,6
Сѣра ромб.	S	0,177	32	5,7
Калій	K	9.166	39	6,5
Кальцій	Ca	0,170	40	6,8
Марганецъ	Mn	0,122	54,8	6,7
Желѣзо	Fe	0.113	56	6,3
Кобальтъ	Co	0,106	58,6	6,2
Никкель	Ni	0,107	58,6	6,3
Мѣдь	Cu	0,093	63,3	6,0
Цинкъ	Zn	0,095	65	6,2
Мышьякъ	As	0,081	75	6,1
Селенъ крист.	Se	0,080	78	6,4
Бромъ тверд.	Br	0,084	79,7	6,7
Цирконій	Zr	0,066	90	6,0
Молибденъ	Mo	0,072	96	6,9

Элементы		W	A	W×A
Рутеній	Ru	0,061	103,4	6,3
Родій	Ro	0,058	104	6 0
Палладій	Pd	0,059	106,3	6,3
Серебро	Ag	0,057	107,6	6,1
Кадмій	Cd	0,054	111,6	6,0
Индій	In	0,057	113,4	6,5
Олово	Sn	0,054	117,8	6,6
Сурьма	Sb	0,052	122	6,4
Теллуръ	Te	0,047	128	6,0
Іодъ	J	0,054	127	6,8
Лантанъ	La	0,045	139	6,2
Церій	Ce	0,045	140	6,2
Дидимъ	Di	0,043	144	6,5
Вольфрамъ	W	0,033	184	6,1
Осмій	Os	0,031	198	6,2
Иридій	Ir	0,032	192,7	6,4
Платина	Pt	0,032	196,7	6,4
Золото	Au	0,032	196,2	6,4
Ртуть тверд.	Hg	0,032	200	6,4
Таллій	Tl	0,033	204	6,8
Свинецъ	Pb	0,031	206,4	6,5
Висмутъ	Bi	0,030	210	6,5

Изъ приведенной таблицы видно, что атомная теплоемкость металловъ колеблется между 5,9 и 6,8 и что среднимъ числомъ она равняется 6,4. Только теплоемкость нѣкоторыхъ элементовъ оказывается нѣсколько (для S, P, Si и Al) или значительно (для C, B, и Be) ниже средней теплоемкости. Это суть такіе элементы, которые обладаютъ низкимъ атомнымъ вѣсомъ и заключаются въ серединѣ двухъ первыхъ періодовъ; причемъ замѣчается явное періодическое соотношеніе съ атомными вѣсами:

Na	Be	B	C	N	O	Fe
6,7	3,8	2,5	1,9	—	—	—
K	Mg	Al	Si	P	S	Cl
6,5	6,0	5,8	4,6	5,6	5,7	—

Отступленія отъ средней величины объясняются отчасти тѣмъ, что почти всѣ элементы въ различныхъ видоизмѣненіяхъ (въ кристаллическомъ или аморфномъ видѣ, въ кованномъ и т. д.) показываютъ нѣсколько различную теплоемкость. Болѣе значительно однако вліяніе температуры. Данныя въ таблицѣ числа выражаютъ теплоемкость при температурѣ близкой средней. Уже прежде было извѣстно, что съ повышеніемъ температуры теплоемкости нѣсколько возрастаютъ; но только въ послѣднее время изслѣдованія *Вебера* показали, что для углерода, бора и кремнія теплоемкость весьма быстро возрастаетъ съ температурою, что она при опредѣленной температурѣ дѣлается почти постоянною и тогда близко подходитъ къ закону Дюлонга и Пети—какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

	W	A	W×A
Алмазъ, графитъ выше 600°	0,45	12	5,4
Боръ выше 600°	0,50	11	5,5
Кремній выше 200°	0,205	23	5,7

Изъ такого близкаго совпаденія найденныхъ теплоемкостей элементовъ съ средней, несомнѣнно выводится существованіе законности и мы должны заключить, что небольшія отступленія обусловливаются второстепенными причинами. Теплоемкость поэтому можетъ служить намъ для опредѣленія атомнаго вѣса элементовъ; *атомный вѣсъ близко равняется постоянной величинѣ 6,4, дѣленной на найденную теплоемкость*:

$$A = \frac{6,4}{W.}$$

Выведенные, на основаніи теплоемкости, атомные вѣса называютъ *теплотными* или *термическими паями*, и сличеніе показало, что они тождественны съ величинами выводимыми изъ плотности паровъ элементовъ или ихъ летучихъ соединеній. Для элементовъ же,. не дающихъ ле-

*

тучихъ соединеній, теплоемкость служитъ единственнымъ вѣрнымъ средствомъ къ установленію настоящей величины атома. Такъ напр., для индія анализомъ установленъ былъ эквивалентный вѣсъ = 37,8 (JnCl); по найденной же теплоемкости 0,0569, атомный вѣсъ равняется $\frac{6,4}{0.0569}$ = 112,5, число подтверждающее, что устроенный эквивалентный вѣсъ 113,4 (= 37,8 × 3) есть истинный атомный вѣсъ индія, и что индій есть элементъ трехатомный ($JnCl_3$).

Въ сложныхъ твердыхъ соединеніяхъ элементы обыкновенно имѣютъ ту же самую теплоемкость, какъ въ свободномъ состояніи; поэтому молекулярная теплоемкость близко равняется суммѣ атомныхъ теплоемкостей входящихъ въ составъ частицы атомовъ. Поэтому атомная теплоемкость элементовъ, неизвѣстныхъ въ твердомъ состояніи, можетъ быть выведена изъ молекулярной теплоемкости ихъ соединеній. Этимъ путемъ получаются слѣдующія атомныя теплоемкости: для азота 5,0, для хлора 6,4, для кислорода 4, для фтора 5, для водорода 2,3.

Газообразные элементы обыкновенно имѣютъ меньшую атомную теплоемкость, чѣмъ твердые, какъ видно изъ слѣдующихъ примѣровъ:

	A	W*)	A×W
Кислородъ	16	0,156	2,5
Водородъ	1	2,405	2,4
Азотъ	14	0,172	2,4
Хлоръ	35,5	0,093	3.3

Изоморфизмъ.

Какъ изложено на предъидущихъ страницахъ, теплоемкостью твердыхъ тѣлъ прямо опредѣляются относительные вѣса атомовъ, между тѣмъ какъ изъ газовой плотности летучихъ тѣлъ (на основаніи закона Авогадро) выводятся молекулярные вѣса, а изъ нихъ только посредственно атомные вѣса. Третье средство для опредѣленія величины атомовъ и молекулъ, хотя менѣе общее и важное, представляется въ *изоморфизмѣ*. Изоморфизмомъ называютъ явленіе, наблюденное впервые Митчерлихомъ

*) При постоянномъ объемѣ.

(1819 г.), что химически сходныя тѣла, съ одинаковымъ числомъ сходныхъ атомовъ, кристаллизуются въ одинаковыхъ или весьма близкихъ формахъ. Существеннымъ признакомъ изоморфизма двухъ тѣлъ, служитъ еще способность ихъ образовывать изоморфныя смѣси, т. е. кристаллизоваться изъ растворовъ въ однихъ кристаллахъ, содержащихъ обѣ соли въ различныхъ, не пайныхъ, отношеніяхъ. Поэтому, наоборотъ, изъ изоморфизма двухъ тѣлъ можно заключить, что они имѣютъ сходный химическій составъ, заключаютъ одинаковое число атомовъ въ молекулѣ. Слѣдовательно тѣ количества элементовъ, которыя замѣщаютъ взаимно въ изоморфныхъ соединеніяхъ, можно признать за относительные ихъ атомные вѣса. Этимъ путемъ выведены были прежде многіе атомные вѣса. Такъ напр. для кальція, стронція и барія, необразующихъ летучихъ соединеній, теплоемкости не были опредѣлены; а изоморфизмъ многихъ соединеній ихъ съ соединеніями магнія, побудилъ признать тѣ количества этихъ элементовъ, которые замѣщаютъ 24 части (1 атомъ) магнія, за настоящіе ихъ атомные вѣса.

При нынѣшнемъ же состояніи химіи изоморфизму, какъ средству для установленія атомныхъ вѣсовъ, принадлежитъ только второстепенное значеніе. Явленія полиморфизма, по которымъ одно и тоже тѣло часто имѣетъ нѣсколько различныхъ кристаллическихъ формъ, показываютъ что кристаллическія формы обусловливаются не только химическими молекулами, но что послѣднія способны соединяться (по неизвѣстнымъ еще законамъ) въ болѣе сложныя кристаллическія молекулы, которыя и обусловливаютъ форму кристалла.

Съ другой стороны извѣстно много случаевъ, гдѣ химически несходныя тѣла имѣютъ изоморфныя формы. Такъ напр. двуморфная углеизвестковая соль ($Ca\,CO_3$) въ видѣ известковаго шпата изоморфна съ натріевой селитрою ($Na\ NO_3$), а въ видѣ аррагонита изоморфна съ каліевой селитрою (KNO_3). Въ подобныхъ случаяхъ одинаковость формы можно еще объяснить одинаковымъ числомъ атомовъ въ молекулѣ; но существуетъ много соединенія (к. напр. SiO_2 и Sb_2O_3) съ весьма близкими формами и вполнѣ несходнымъ составомъ. Такія явленія *го-*

меоморфизма показываютъ что кристаллическими формами тѣлъ, для установленія химическихъ аналогій, слѣдуетъ руководствоваться только съ большой осмотрительностью. Не смотря на то, въ общемъ, все таки химически сходныя тѣла имѣютъ сходныя формы, особенно если при установленіи сходства элементовъ руководствоваться ихъ положеніемъ въ періодической системѣ. Послѣдняя и въ изоморфизмѣ находитъ явное подтвержденіе. Такъ напр. натріевыя соединенія изоморфны съ соединеніями серебра и закисной мѣди, соли марганцовой кислоты ($HMnO_4$) съ солями хлорной кислоты ($HClO_4$), соли сѣрной и селеновой кислотъ съ солями хромовой и молибденовой кислотъ; вообще всѣ близко стоящіе въ періодической системѣ элементы часто гомеоморфны. Нѣкоторыя подробности будутъ указаны при отдѣльныхъ группахъ металловъ.

Химическія свойства металловъ.

Металлы обыкновенно легко соединяются съ металлоидами, образуя съ ними весьма характерныя соединенія, свойства которыхъ существенно разнятся отъ составляющихъ ихъ элементовъ. Чѣмъ больше химическая разность двухъ тѣлъ (к. т. металловъ и металлоидовъ, основаній и кислотъ), тѣмъ энергичнѣе вообще проявленіе между ними химическаго сродства, тѣмъ болѣе охарактеризованы и постоянны происходящія соединенія. Какъ мы видѣли, аналогичные элементы (группы хлора и группы сѣры) образуютъ между собою мало характерныя соединенія; подобно тому и металлы при сплавленіи даютъ неопредѣленныя соединенія, называемыя сплавами.

Сплавы для твердаго состоянія представляютъ то же самое явленіе, какъ растворы для жидкаго состоянія.

Растворы и сплавы составляютъ переходъ отъ механическихъ смѣсей къ настоящимъ химическимъ соединеніямъ. Въ обоихъ случаяхъ составныя части имѣютъ только весьма слабое взаимное сродство и сочетаются почти во всѣхъ пропорціяхъ—сочетанія поэтому также называются *неопредѣленными соединеніями* (срав. стр. 73).

Однако мы знаемъ, что въ многихъ растворахъ существуютъ опредѣленныя соединенія; такъ, въ водномъ растворѣ сѣрной кислоты предсуществуетъ гидратъ $H_2SO_4.2H_2O$, въ водной азотной кислотѣ—гидратъ HNO_3H_2O; многія соли, выдѣляющіяся изъ воды съ кристаллизаціонной водою, находятся въ этомъ видѣ уже въ растворахъ. Подобнымъ образомъ, вѣроятно, содержатся и сплавы; выкристаллизовываясь изъ сплавленнаго состоянія, они даютъ кристаллы, которые представляютъ опредѣленныя соединенія по пайнымъ пропорціямъ; такъ сурьма и цинкъ даютъ кристаллическій сплавъ состава Sb_2Zn_3. Этотъ двойной характеръ механической смѣси и химическаго соединенія и выражается въ свойствахъ сплавовъ. Многія свойства ихъ составляютъ среднее свойствъ, входящихъ въ составъ ихъ металловъ. На этомъ и основывается техническое примѣненіе сплавовъ; комбинируя металлы различныхъ свойствъ, мы можемъ получить сплавы желаемаго свойства. Такъ золоту и серебру, которыя въ чистомъ состояніи весьма мягки, придаютъ большую твердость прибавленіемъ цинка или олова. Въ другихъ же свойствахъ сплавовъ проявляется уже нѣсколько характеръ химическаго соединенія. Такъ, температура плавленія сплавовъ, не представляя среднее, обыкновенно бываетъ ниже температуръ плавленія составныхъ металловъ. Сплавъ 8 ч. свинца, 15 ч. висмута, 4 ч. олова и 3 ч. кадмія плавится уже при 65°, хотя въ отдѣльности каждый изъ этихъ металловъ плавится выше 200°.

Ртуть способна растворять почти всѣ металлы; получаемые сплавы называются **амальгамами** или сортучками и часто кристаллизуются.

Съ водородомъ, который въ химическомъ отношеніи вполнѣ имѣетъ металлическій характеръ, вѣроятно, по причинѣ летучести его, металлы обыкновенно не способны давать соединенія или сплавы. Только мѣдь образуетъ порошкообразное соединеніе CuH, а палладій, растворяя его въ значительной степени, образуетъ съ нимъ родъ сплава. Въ способности сурьмы, которую обыкновено причисляютъ къ металламъ, давать съ водородомъ летучее соединеніе SbH_3, рѣзко проявляется ея металлоидный характеръ. По новымъ изслѣдованіямъ калій и натрій при

300—400° поглощаетъ водородъ, образуя съ нимъ соединенія K_2H и Na_2H, похожія на сплавы.

Галоидныя соединенія металловъ. Съ галоидами хлоромъ, бромомъ, іодомъ и фторомъ всѣ металлы способны образовать соединенія, которыя обыкновенно весьма постоянны и не разлагаются водою при обыкновенной температурѣ. Образуясь въ большинствѣ случаевъ прямымъ соединеніемъ металловъ съ галоидами, галоидные металлы съ другой стороны могутъ быть получаемы дѣйствіемъ галоидныхъ кислотъ на окиси, гидраты и углекислыя соли металловъ; въ этомъ проявляется ихъ полное сходство съ кислородными солями.

Соотвѣтственно различной атомности металловъ существуютъ слѣдующіе типы галоидныхъ соединеній:

$$\overset{I}{KCl} \quad \overset{II}{ZnCl_2} \quad \overset{III}{JnCl_3} \quad \overset{IV}{SnCl_4} \quad \overset{V}{TaCl_5} \quad \overset{VI}{WCl_6}.$$

Еще яснѣе высшая атомность металловъ выступаетъ при болѣе постоянныхъ кислородныхъ соединеніяхъ.

Окислы и гидраты металловъ. Сродство кислорода къ металламъ весьма различно. Нѣкоторые металлы уже при обыкновенной температурѣ окисляются на влажномъ воздухѣ и разлагаютъ воду уже на холоду: сюда относятся главнымъ образомъ такъ называемые щелочные и щелочно-земельные металлы, т. е. принадлежащіе къ группѣ калія и кальція. Окиси этихъ металловъ растворяются въ водѣ и образуютъ *гидрокиси* или *гидраты*, которые имѣютъ сильно-щелочной характеръ:

$$\ddot{Ba}O + H_2O = \ddot{Ba}(OH)_2.$$

Эти гидраты весьма постоянны и большей частью не разлагаются при накаливаніи.

Другіе металлы окисляются только при накаливаніи и разлагаютъ воду только при высокихъ температурахъ. Окислы ихъ не растворяются въ водѣ и не даютъ гидра-

товъ. На оборотъ, гидраты ихъ при нагрѣваніи легко образуютъ безводныя окиси:

$$\ddot{Zn}(OH)_2 = \ddot{Zn}O + H_2O.$$

Они имѣютъ менѣе сильный основной характеръ и растворимыя соли ихъ, обыкновенно показываютъ кислую реакцію. Наконецъ, другіе металлы, называемые *благородными*, к. т. золото и платина, вовсе не способны прямо соединяться съ кислородомъ. Окиси ихъ, получаемыя другими путями, при накаливаніи легко отдаютъ кислородъ. Общій способъ полученія гидратовъ и окисей металловъ двухъ послѣднихъ родовъ состоитъ въ дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на ихъ соли.

$$\ddot{Cu}SO_4 + 2KHO = \ddot{Cu}(OH)_2 + K_2SO_4.$$

Различная атомность металловъ яснѣе всего проявляется въ ихъ соляныхъ окислахъ (срав. стр. 250); соотвѣтственно восьми группамъ періодической системы элементовъ, мы имѣемъ слѣдующіе высшіе соляные окислы:

$$\overset{I}{K_2O} \quad \overset{II}{MgO} \quad \overset{III}{Al_2O_3} \quad \overset{IV}{SnO_2} \quad \overset{V}{Bi_2O_5} \quad \overset{VI}{CrO_3} \quad \overset{VII}{Mn_2O_7} \quad \overset{VIII}{OsO_4}$$

имъ отвѣчаютъ высшіе гидраты:

$$\overset{I}{K(OH)} \quad \overset{II}{Mg(OH)_2} \quad \overset{III}{Al(OH)_3} \quad \overset{IV}{Sn(OH)_4} \quad \overset{V}{Bi(OH)_5} \quad \overset{VI}{Cr(OH)_6} \quad \overset{VII}{Mn(OH)_7}.$$

Окиси и гидраты первыхъ двухъ формъ имѣютъ сильно основной характеръ и соединяются исключительно съ кислотными гидратами. Окиси и гидраты двухъ послѣдующихъ формъ также имѣютъ преимущественно основной характеръ, но они проявляютъ уже нѣкоторую кислотность. Они растворяются обыкновенно въ щелочахъ и способны образовать съ основаніями солеобразныя соединенія, въ которыхъ водородъ гидрата замѣщенъ металломъ, напр. $Al(ONa)_3$. Эти высшіе гидраты мало постоянны, легко отдаютъ воду и переходятъ въ *мета-гидраты*, сохраняющіе кислотный характеръ. Такъ, отъ гидрата $Al(OH)_3$ производится гидратъ $AlO.OH$, дающій солеобразныя производныя, напр. $AlO.OK$: гидратъ олова $Sn(OH)_4$ образуетъ кислоту H_2SnO_3 и соли K_2SnO_3.

Наконецъ, высшіе окислы трехъ послѣднихъ группъ имѣютъ уже вполнѣ кислотный характеръ, и образуютъ соли только съ основаніями. Высшіе гидраты ихъ или не существуютъ, или мало постоян-

ны; отдавая 1, 2 и 3 частицы воды они образуютъ кислоты (ср. стр. 251), напр.:

$$\overset{V}{Bi}O_3H \qquad \overset{VI}{Cr}O_4H_2 \qquad \overset{VII}{Mn}O_4H.$$

Висмутовая к. — Хромовая к. — Марганцовая к.

Имъ соотвѣтствуютъ:

$$NO_3H \qquad SO_4H_2 \qquad ClO_4H$$

Азотная к. — Сѣрная к. — Хлорная к.

Металлы четырехъ послѣднихъ группъ, подобно металлоидамъ (стр. 252) способны образовать также окиси и гидраты меньшей предѣльности, въ которыхъ поэтому проявляется меньшая атомность металловъ:

$$\overset{II}{Sn}(OH)_2 \quad \overset{III}{Bi}(OH)_3 \quad \overset{IV}{Mo}(OH)_4 \quad \overset{II}{Mn}(HO)_2.$$

Эти низшія формы окисленія имѣютъ уже основныя свойства, и тѣмъ большія, чѣмъ дальше онѣ отдалены отъ предѣльныхъ формъ: онѣ почти вполнѣ содержатся какъ соотвѣтствующія формы окисленія металловъ трехъ первыхъ группъ.

Мы поэтому видимъ, что металлы четырехъ послѣднихъ группъ, подобно металлоидамъ, въ соединеніяхъ съ кислородомъ (а также съ галоидами) проявляютъ различную атомность. Однако для нихъ явленія измѣнчивой атомности кажутся болѣе сложными, чѣмъ для металлоидовъ. По видимому, атомность нѣкоторыхъ металловъ, въ соляныхъ окислахъ, способна мѣняться также изъ четнаго числа въ нечетное. Однако, эти отношенія пока дурно обслѣдованы, такъ какъ по нелетучести большинства металлическихъ соединеній, мы не обладаемъ вѣрными способами для опредѣленія настоящей величины частицъ; быть можетъ, что большая часть кажущихся аномалій, подобно какъ для углеродныхъ соединеній, объясняется цѣпеобразнымъ сложеніемъ однородныхъ и металлическихъ атомовъ (срав. ртуть и мѣдь).

Когда металлъ способенъ образовать двѣ степени окисленія, дающія съ кислотами соли, то низшую степень называютъ *закисью*, а высшую *окисью*; производящіяся же отъ нихъ соли называютъ солями закиси и окиси—напр. закись олова SnO и окись олова SnO_2. Когда высшая степень окисленія имѣетъ также кислотныя свойства, то такія окиси называютъ также кислотами или ангидридами—напр. оловянный ангидридъ SnO_2.

Металлы первыхъ двухъ группъ способны образовать также высшіе окислы, называемые *перекисями*, напр. Na_2O_2

перекись натрія, BaO_2 перекись барія. Эти перекиси непостоянны, легко отдаютъ одинъ атомъ кислорода и не способны образовать соотвѣтствующихъ солей. При дѣйствіи разведенныхъ кислотъ они образуютъ перекись водорода:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

На основаніи этой реакціи весьма вѣроятно, что въ этихъ перекисяхъ, также какъ и въ перекиси водорода, имѣется цѣпеобразное строеніе кислородныхъ атомовъ:

$$\begin{matrix} Na-O \\ Na-O \end{matrix}\!\!> \qquad \overset{II}{Ba}\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>$$

При дѣйствіи крѣпкихъ кислотъ, перекиси, выдѣляя одинъ атомъ кислорода, даютъ соли окисей, а при нагрѣваніи съ соляной кислотою выдѣляютъ хлоръ:

$$BaO_2 + 4HCl = BaCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Обыкновенно называютъ также перекисями всѣ окислы съ высшимъ содержаніемъ кислорода, неимѣющіе основнаго характера, и которые съ соляной кислотою выдѣляютъ хлоръ, какъ напримѣръ PbO_2 (перекись свинца) и MnO_2 (перекись марганца). Однако эти окислы не имѣютъ строенія настоящихъ перекисей. Такъ двуокись свинца PbO_2 вполнѣ аналогична оловянному ангидриду SnO_2; слѣдовательно, въ ней слѣдуетъ принимать прямую связь двухъ атомовъ кислорода съ четырех-атомнымъ свинцомъ. Различіе такихъ высшихъ окисловъ отъ настоящихъ перекисей, проявляется и въ томъ, что они не способны образовать перекиси водорода.

Наконецъ, нѣкоторые одноатомные металлы образуютъ окиси съ четырьмя паями металла, напр. K_4O и Ag_4O. Такія соединенія называются *недоокисями*; въ нихъ, вѣроятно, проявляется четырех-атомность, кислорода.

Соли.

Соли суть продукты взаимнодѣйствія кислотъ и основаній, при чемъ всегда образуется вода:

$$Na(OH) + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O.$$

Онѣ образуются также прямымъ соединеніемъ кислотныхъ ангидридовъ съ окислами металловъ:

$$Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4,$$

и дѣйствіемъ металловъ на кислоты. Обыкновенно соли разсматриваютъ какъ производныя кислотъ, въ которыхъ водородъ замѣщенъ металлами. Однако, строеніе кислородныхъ солей такое, что двуатомный кислородъ связываетъ металлъ съ кислотнымъ остаткомъ:

$$\overset{II}{K-O-H} \qquad K-\overset{II}{O}-NO_2 \qquad H-\overset{II}{O}-NO_2.$$

Ѣдкое кали. Азотно-каліев. соль. Азотная кисл.

Поэтому соли, смотря по удобству, могутъ быть разсматриваемы или какъ производныя кислотъ, или какъ производныя основныхъ гидратовъ, въ которыхъ водородъ замѣщенъ кислотными радикалами.

Въ многоосновныхъ кислотахъ всѣ или только нѣсколько водородныхъ атомовъ могутъ быть замѣщены металлами. Черезъ это получаются *среднія* и *кислыя* соли, которыя однако лучше называть первичными, вторичными, или одно и дву-металльными и т. д.

$$\left.\begin{matrix}K_2\\H\end{matrix}\right\}PO_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{II}{Ca}\\H\end{matrix}\right\}PO_4 \qquad Ca_3(PO_4)_2$$

Двукаліевая соль. Вторичная кальціевая соль. Третичная или нормальная соль.

Подобнымъ образомъ, отъ многоатомныхъ металловъ и ихъ гидратовъ, производятся соли среднія и основныя:

$$\overset{III}{Bi}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\NO_3\end{matrix}\right. \qquad \overset{III}{Bi}\left\{\begin{matrix}OH\\NO_3\\NO_3\end{matrix}\right. \qquad \overset{III}{Bi}\left\{\begin{matrix}NO_3\\NO_3\\NO_3\end{matrix}\right.$$

Одно-азотная соль. Дву-азотная соль. Нормальная соль.

Первыя двѣ соли называются также *основными*, такъ какъ не всѣ водяные остатки замѣщены кислотными остатками. Водородные атомы могутъ быть замѣщены также различными кислотными остатками; тогда мы получимъ двойныя или смѣшанныя соли.

$$\overset{II}{Sr}\left\{\begin{matrix}NO_2\\C_2H_3O_3\end{matrix}\right. \qquad \overset{II}{Zn}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. \qquad \overset{IV}{Cr_2}\left\{\begin{matrix}NO_3\\NO_3\\Cl_4\end{matrix}\right.$$

Существуютъ еще основныя соли другаго рода. Мы видѣли, что многоосновныя кислоты способны соединяться нѣсколькими частицами, образуя поли-или пирокислоты (стр. 209). Подобнымъ образомъ и многіе многоатомные металлическіе гидраты способны конденсироваться въ полигидраты, отъ которыхъ производятся соотвѣтствующія соли:

$$\begin{matrix}\overset{II}{Cu}<^{Cl}_{\ }\\ \quad >O\\ \overset{II}{Cu}<_{Cl}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\overset{II}{Pb}<^{Cl}_{\ }\\ \quad >CO_3\\ \overset{II}{Pb}<_{Cl}\end{matrix}$$

Такія соединенія весьма часто встрѣчаются въ природѣ въ видѣ минераловъ.

Подобными же формулами можетъ быть выражаемо и строеніе двойныхъ или смѣшанныхъ солей многоосновныхъ кислотъ:

$$\left.\begin{matrix}Na\\(NH_4)\\H\end{matrix}\right\}PO_4 \qquad \begin{matrix}SO_4<^{K}\\ \quad >Cu\\ SO_4<_{K}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}SO_4-\overset{I}{K}\\ \quad \searrow \overset{III}{Al}\\ SO_4 \nearrow\end{matrix}$$

Двойная фосфорная соль натрія и аммонія. Двойная сѣрная соль мѣди и калія. Двойная соль алюминія и калія.

Галоидныя же двойныя соли обыкновенно разсматриваютъ какъ соединенія молекулярныя (стр. 166):

$$MgCl_2.KCl,\ AuCl_2.KCl,\ PtCl_4.2KCl.$$

Но если фтористыя двойныя соли кремнія и бора к. т. $SiFl_4.2KFl$ и $BFl_3.KFl$ производятся отъ кислотъ атомистическаго сложенія $SiFl_6H_2$ и BFl_4H, то весьма вѣроятно, что и въ весьма сходныхъ и изоморфныхъ съ ними двойныхъ хлористыхъ металлахъ слѣдуетъ принять прямую связь атомовъ.

Дѣйствіе металловъ на соли.

Мы знаемъ, что почти всѣ металлы способны растворяться въ кислотахъ и образовать соли. При этомъ, обыкновенно, водородъ кислоты прямо вытѣсняется металломъ и выдѣляется въ свободномъ состояніи (если только онъ въ состояніи выдѣленія не дѣйствуетъ на данную кислоту):

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Совершенно подобнымъ образомъ, металлы относятся и къ солямъ. Если мы къ раствору сѣрно-мѣдной соли прибавимъ цинкъ, то послѣдній растворится, какъ въ сѣрной кислотѣ, и выдѣлится мѣдь:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu.$$

Въ этомъ проявляется полное сходство солей съ кислотами. Водородъ по химическому характеру, есть металлъ, слѣдовательно *кислоты* суть только *водородныя соли*. Металлы способны растворяться какъ въ кислотахъ, такъ и въ металлическихъ соляхъ. Это сходство между солями и кислотами проявляется также въ ихъ кислотности. Всѣ растворимыя соли тяжелыхъ металловъ, окислы которыхъ составляютъ только слабыя основанія, имѣютъ кислую реакцію и окрашиваютъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Только соли сильно основныхъ металловъ, к. т. калія и кальція, имѣютъ среднюю реакцію— или же основную, когда основаніе сильнѣе кислоты.

Порядокъ, въ которомъ металлы вытѣсняются изъ солей, соотвѣтствуетъ, обыкновенно, ихъ электрическому содержанію. Болѣе электро-положительные основные металлы вытѣсняютъ электроотрицательные или менѣе основные металлы. Порядокъ вытѣсненія нѣкоторыхъ металловъ изъ растворовъ солей ихъ выражается слѣдующимъ рядомъ, въ которомъ каждый предъидущій металлъ вытѣсняется послѣдующимъ:

Au Pt, Ag, Hg, Cu, Pb, Sn, (Fe, Zn).

Цинкъ и желѣзо способны вытѣснять почти всѣ тяжелые металлы, а наиболѣе положительный металлъ калій вытѣсняетъ всѣ другіе металлы. Это яснѣе всего проявляется при дѣйствіи калія на сплавленные галоидные металлы—реакція, которая часто примѣняется для полученія металловъ въ свободномъ состояніи:

$$AlCl_3 + 3K = Al + 3KCl.$$

Водородъ по электрическимъ свойствамъ стоитъ около цинка, слѣдовательно, онъ могъ бы выдѣлять менѣе положительные металлы, если тому не препятствовала бы его летучесть. Дѣйствительно, мы знаемъ, что подъ сильнымъ давленіемъ, а также въ видѣ палладіеваго водорода, онъ способенъ вытѣснять нѣкоторые металлы, к. т. золото и серебро.

Прежде электрическому содержанію элементовъ придавали большое значеніе и всѣ элементы распредѣляли послѣдовательно въ одинъ рядъ, въ которомъ кислородъ представлялъ крайній отрицательный, а калій крайній положительный членъ:—O....+K. Полагали, что сила химическаго сродства обусловливается степенью разнородности электрическаго содержанія элементовъ (*электрохимическая теорія*). Мы знаемъ однако теперь, что электрическія свойства, при проявленіи химизма разнородныхъ тѣлъ, имѣютъ только второстепенное значеніе. Хотя часто химическое сродство соотвѣтствуетъ электрической разности, но это бываетъ далеко не всегда. Такъ напр. сильно отрицательный хлоръ вытѣсняетъ бромъ и іодъ изъ соединеній ихъ съ водородомъ и металлами, но обратно бромъ и іодъ вытѣсняютъ хлоръ изъ хлорной кислоты. Подобнымъ образомъ свинецъ вытѣсняетъ олово изъ хлорнаго олова $SnCl_4$; обратно, олово вытѣсняетъ свинецъ изъ раствора окиси свинца въ ѣдкихъ щелочахъ.

Электролизъ солей.

Если соль въ растворенномъ или сплавленномъ видѣ подвергнуть дѣйствію гальваническаго тока, то она разлагается такимъ образомъ, что на электроотрицательномъ

полюсѣ выдѣляется металлъ, а на электроположительномъ —связанная съ металломъ кислотная группа:

$$NaCl = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}.$$

Подобнымъ образомъ относятся и кислородныя соли: металлъ выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ, а кислотная группа на положительномъ:

$$CuSO_4 = \overset{+}{Cu} + \overset{-}{SO_4}.$$

Такъ какъ однако такія кислотныя группы не способны существовать въ свободномъ состояніи, то является второстепенная реакція. Кислотная группа разлагается на ангидридъ и кислородъ; первый съ окружающей водою снова образуетъ кислоту, а кислородъ выдѣляется въ свободномъ состояніи:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Слѣдовательно, продуктами электролиза средней соли являются металлъ и кислородъ. Что дѣйствительно разложеніе происходитъ по указанному способу, доказывается появленіемъ у положительнаго полюса свободной кислоты.

Подобнымъ образомъ разлагаются всѣ среднія соли. Когда однако заключающійся въ соли металлъ въ свободномъ состояніи дѣйствуетъ на воду, тогда очевидно и на отрицательномъ полюсѣ произойдетъ второстепенная реакція. Такъ напр. первоначальное разложеніе сѣрнокаліевой соли будетъ выражаться уравненіемъ:

$$K_2SO_4 = \overset{+}{K_2} + \overset{-}{SO_4}.$$

Выдѣлившійся калій разлагаетъ окружающую его воду; выдѣляется водородъ и образуется ѣдкое кали ($K + H_2O = KOH + H$). Слѣдовательно, продуктами разложенія будутъ: на отрицательномъ полюсѣ водородъ и ѣдкое кали, а на положительномъ—кислородъ и сѣрная кислота. Если

подкрасить разлагаемый растворъ фіалковымъ сиропомъ, то жидкость у положительнаго полюса, дѣйствіемъ свободной кислоты, окрасится въ красный, а другая сторона въ зеленый цвѣтъ.

Прежде полагали, что соли разлагаются электролизомъ прямо на окись метала и на ангидридъ кислоты, которыя съ водою образуютъ гидраты (KOH и H_2SO_4); появленіе водорода и кислорода объясняли одновременнымъ разложеніемъ воды. На основаніи этого ложнаго взгляда разсматривали всѣ соли, какъ двойныя соединенія окисловъ металловъ съ ангидридами кислотъ, напр. $K_2SO_4 = K_2O.SO_3$, $2KNO_3 = K_2O.N_2O_5$ — *дуалистическая* (электрохимическая) *Теорія Берцеліуса*. Подобно тому основанія (гидраты) и кислоты также разсматривали, какъ двойныя соединенія окисловъ металловъ и ангидридовъ съ водою: $2KOH = K_2O.H_2O$ и $SO_4H_2 = SO_3.H_2O$. Ангидриды кислотъ называли кислотами, а настоящія кислоты гидратами. Этимъ объясняются употребляемыя и по нынѣ названія, к. т. сѣрнокислый кали (= окись калія) вмѣсто сѣрнокаліевая соль, азотнокислый натръ (= окись натрія) вмѣсто сѣрнонатріевая соль, и т. д.

Подобно солямъ разлагаются и другія соединенія. Такъ сплавленный гидратъ калія KOH разлагается на K и OH; первое выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ въ металлическомъ видѣ, а на положительномъ полюсѣ являются вода и кислородъ—продукты разложенія перекиси водорода: $O_2H_2 = H_2O + O$. Поэтому вѣроятно, что и вода разлагается подобнымъ образомъ $2HOH = H_2 + O_2H_2$; образовавшаяся первоначально перекись водорода затѣмъ большей частью распадается на кислородъ и воду.

Если разсматривать количества различныхъ соединеній, разлагаемыя однимъ и тѣмъ же гальваническимъ токомъ, то оказывается, что въ равное время *всегда разъединяются одинаковыя единицы сродства*, т. е. выдѣляются эквивалентныя количества (стр. 162) элементовъ или группъ. Такъ напр. при одновременномъ разложеніи соляной кислоты, воды и амміака изъ всѣхъ трехъ соединеній освобождаются одинаковыя количества или объемы водорода—между тѣмъ какъ на положительномъ полюсѣ выдѣляется 1 объемъ хлора (35,5 ч.), $^1/_2$ объема кислорода (8 частей) и $^1/_3$ объема азота (4,66 ч.)—ср. стр. 124. Слѣ-

довательно, количества этихъ трехъ соединеній, разлагаемыя токомъ, находятся въ отношеніи

$$HCl : \frac{H_2O}{2} : \frac{H_3N}{3}$$

Подобнымъ же образомъ изъ всѣхъ хлористыхъ металловъ (а также изъ другихъ солей) выдѣляются токомъ одинаковыя количества хлора или кислотныхъ группъ, между тѣмъ какъ количества металловъ соотвѣтствуютъ различной ихъ атомности. По этому разлагаемыя количества различныхъ солей выражаются формулами:

$$Ag\ NO_3, \frac{CuCl_2}{2}, \frac{Cu_2Cl_2}{2}, \frac{FeCl_2}{2}, \frac{Fe_2Cl_6}{6}, \frac{SbCl_3}{3}, \frac{SnCl_4}{4}$$

Взаимнодѣйствіе солей.

Законъ Бертолле. Когда мы имѣемъ двѣ соли въ растворенномъ или сплавленномъ состояніи, то весьма часто происходитъ химическая реакція. Явленія, наблюдаемыя при такомъ взаимнодѣйствіи, обобщены были Бертолле въ слѣдующихъ правилахъ, по которымъ происходящія явленія обусловливаются чисто физическими условіями, безъ участія спеціальныхъ химическихъ сродствъ.

По Бертолле предполагается, что въ растворѣ двухъ солей существуютъ всегда четыре соли. Если, напр. мы смѣшаемъ растворы сѣрно-мѣдной соли и хлористаго натрія, то въ смѣси будутъ существовать четыре соли: сѣрно-мѣдная и сѣрно-натріевая, хлорная мѣдь и хлористый натрій:

$$2\overset{II}{Cu}SO_4 + 4NaCl \text{ даютъ:}$$

$$CuSO_4 + Na_2SO_4 + CuCl_2 + 2NaCl$$

Въ данномъ случаѣ, существованіе въ растворѣ хлорной мѣди подтверждается тѣмъ, что синій цвѣтъ мѣднаго купороса, отъ прибавленія хлористаго натрія переходитъ въ зеленый цвѣтъ, свойственный хлорной мѣди; другаго

явленія въ данномъ растворѣ не замѣчается. Но если одна изъ четырехъ солей будетъ отличаться отъ другихъ нерастворимостью или летучестью, то процессъ взаимнодѣйствія произойдетъ нѣсколько иначе. Такъ напр., приливая къ сѣрно-мѣдной соли хлористаго барія, сначала мы получимъ, какъ въ первомъ случаѣ, четыре соли. Но образовавшаяся сѣрно-баріевая соль, по нерастворимости ея выдѣлится изъ раствора; слѣдовательно, равновѣсіе четырехъ солей будетъ нарушено, и новыя количества $CuSO_4$ и $BaCl_2$ будутъ вступать во взаимнодѣйствіе до полнаго ихъ разложенія:

$$CuSO_4 + BaCl_2 = CuCl_2 + BaSO$$

Полное химическое разложеніе двухъ солей по этому объясняется здѣсь нерастворимостью сѣрнобаріевой соли Если къ соли серебра прибавить соляную кислоту или растворимый хлористый металлъ, то все серебро выдѣлится въ видѣ хлористаго серебра, вслѣдствіе нерастворимости послѣдняго.

Возьмемъ другой примѣръ. Если къ раствору азотнокаліевой соли прибавить сѣрно-водородной соли т. е. сѣрной кислоты (ср. стр. 270), то не произойдетъ никакого замѣтнаго явленія; можно допустить въ этомъ растворѣ существованіе четырехъ солей KNO_3, K_2SO_4, HNO_3 и H_2SO_4. Но, когда мы нагрѣемъ такую смѣсь, то летучая азотная кислота выдѣлится, и по мѣрѣ выдѣленія ея, новыя количества ея будутъ образоваться, пока двойное разложеніе не будетъ полное:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3.$$

Разложеніе азотнокаліевой соли сѣрной кислотою происходитъ поэтому вслѣдствіе летучести азотной кислоты. Хлористый натрій разлагается сѣрной кислотою уже на холоду, потому что хлороводородъ есть газъ. Соли угольной кислоты разлагаются даже слабыми кислотами, потому что угольная кислота CO_3H_2 тотчасъ выдѣляетъ газообразный угольный ангидридъ CO_2.

Такими физическими условіями часто объясняется химическое взаимнодѣйствіе тѣлъ, и они во всякомъ случаѣ

проявляютъ свое вліяніе. Однако нельзя отрицать, какъ это дѣлалъ Бертолле, спеціальнаго, такъ сказать, предпочтительнаго сродства между разнородными химическими тѣлами. Независимо отъ физическихъ условій, взаимное сродство различныхъ тѣлъ бываетъ различно. Это ясно проявляется и въ растворахъ солей. Если къ раствору хлорнаго желѣза ($FeCl_3$) прибавить уксусно-каліевой соли, то растворъ принимаетъ темнокрасный цвѣтъ, вслѣдствіе образованія уксусно желѣзной соли. Хотя нерастворимой соли не образуется, но обмѣнное разложеніе, какъ это показываютъ оптическія свойства раствора, происходитъ полное; въ растворѣ заключается только уксусное желѣзо и хлористый калій.

$$FeCl_3 + \underset{\text{Уксусно-каліевая соль.}}{3KC_2H_3O_2} = \underset{\text{Уксусно-желѣзная соль.}}{Fe(C_2H_3O_2)_3} + 3KCl.$$

Такое разложеніе обусловливается сильнымъ сродствомъ калія къ хлору, и слабо основнымъ характеромъ окиси желѣза. Когда различіе между энергіями двухъ основаній менѣе значительно, то въ растворѣ будутъ существовать четыре соли, но количества этихъ солей будутъ пропорціональны различнымъ сродствамъ основаній къ кислотамъ. Такъ напримѣръ въ вышеприведенной смѣси сѣрно-мѣдной соли и хлористаго натрія мы имѣемъ четыре соли, но количества хлорной мѣди и сѣрно-натріевой соли значительно превышаютъ количества сѣрно-мѣдной соли и хлористаго натрія, потому что сродство сѣрной кислоты къ натрію сильнѣе, чѣмъ къ мѣди.

Для уясненія этого, возьмемъ еще слѣдующій примѣръ. Сѣрно-баріевая соль почти совершенно нерастворима въ водѣ и всегда выдѣляется при дѣйствіи солей сѣрной кислоты на баріевыя соли:

$$BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl.$$

Если однако сѣрнобаріевую соль кипятить съ углекаліевой солью, то происходитъ обратная реакція: образуются сѣрно-каліевая и угле-баріевая соли:

$$BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4.$$

Хотя угле-баріевая соль растворимѣе сѣрнобаріевой соли, тѣмъ не менѣе реакція происходитъ вслѣдствіе того, что сродство калія къ сѣрной кислотѣ значительно сильнѣе сродства угольной кислоты.

Относительная энергія сродства различныхъ тѣлъ еще мало обслѣдована: она установится изученіемъ термическихъ явленій при взаимнодѣйствіи тѣлъ. Термическія изслѣдованія только въ послѣднее время предприняты съ большей обстоятельностью и, вѣроятно, дадутъ интересные выводы. Уже теперь изъ нихъ явствуетъ, что взаимнодѣйствіе тѣлъ (безъ вліянія внѣшней энергіи) всегда происходитъ въ такомъ направленіи, что получаются такія тѣла, при образованіи которыхъ выдѣляется наибольшее количество тепла. *Поэтому реакціи непосредственно происходятъ только тогда, когда при нихъ отдѣляется тепло.* На нѣкоторые частные случаи будетъ указано впослѣдствіи.

---

1. Группа щелочныхъ металловъ.

Калій	39,1	Литій	7
Рубидій	85,2	Натрій	23
Цезій	132,5	(Аммоній)	

Въ щелочныхъ металлахъ рѣзче, чѣмъ въ другихъ, проявляется металлическій основной характеръ; они образуютъ наиболѣе сильныя основанія и представляютъ явную противуположность элементамъ галоидной группы: хлору, брому, іоду—наиболѣе кислотнымъ между металлоидами. Эта противоположность элементовъ обѣихъ группъ выражается также въ ихъ одноатомности: соединяясь, они вполнѣ насыщаютъ свое сродство одиночными атомами. Чѣмъ опредѣленнѣе выступаетъ въ элементахъ химическій характеръ, чѣмъ болѣе разнородны они, тѣмъ проще и опредѣленнѣе проявленіе между ними количественнаго сродства, т. е. атомности:

Щелочные металлы представляютъ между собою боль-

шое сходство. Они всѣ легко окисляются на воздухѣ и энергично разлагаютъ воду уже при обыкновенной температурѣ, образуя сильно щелочные, легко растворимые въ водѣ гидраты (щелочи), которые не разлагаются при накаливаніи. Химическая энергія ихъ постепенно возрастаетъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, или вѣрнѣе атомныхъ объемовъ; натрій вытѣсняетъ литій, калій энергичнѣе натрія, а рубидій энергичнѣе калія. Цезій въ свободномъ состояніи не полученъ, но судя по его соединеніямъ, онъ имѣетъ еще болѣе основной характеръ, чѣмъ рубидій. Мы видѣли, что и въ другихъ аналогичныхъ группахъ (хлора, фосфора, кремнія), съ увеличеніемъ атомнаго вѣса ослабляется кислотный характеръ, а усиливается основной.

Вмѣстѣ съ атомными вѣсами этихъ элементовъ возрастаютъ и удѣльные вѣса ихъ, между тѣмъ какъ плавкость и летучесть ихъ обратно уменьшаются; рубидій перегоняется ниже краснаго каленія, а литій улетучивается только весьма трудно. Измѣненія плавкости и летучести находятся въ прямой зависимости отъ ихъ атомныхъ объемовъ; чѣмъ больше объемъ его атома, тѣмъ легче элементъ подвергается вліянію тепла, тѣмъ больше и его химическая энергія. Послѣдняя находится и соотношеніи съ количествомъ тепла выдѣляемымъ при реакціяхъ. Такъ калій при соединеніи съ галоидами выдѣляетъ больше тепла чѣмъ натрій и литій (въ атомныхъ количествахъ).

	Li	Na	K	Rb	Cs
Атомные вѣса	7	23	39	82,2	132,5
Удѣльные вѣса	0,59	0,97	0,86	1,52	—
Температура плав.	180°	95,6°	62,5°	38,5°	—
Атомные объемы	11,9	23,7	45,4	56,1	—

Если поэтому щелочные металлы представляютъ боль-

шую аналогію, то еще большее сходство мы находимъ въ каліѣ, рубидіѣ и цезіѣ съ одной стороны—и въ натріѣ и литіѣ съ другой—какъ это и выражается въ періодической системѣ элементовъ; первые три элемента принадлежатъ къ тремъ большимъ, а послѣдніе два къ двумъ малымъ періодамъ. Это преимущественно проявляется въ ихъ соляхъ. Первые три металла даютъ трудно растворимыя винныя соли и хлороплатинаты (см. платину). Угольныя соли ихъ расплываются на влажномъ воздухѣ, между тѣмъ какъ натріевая и литіевая соль постоянны; углелитіевая соль даже довольно трудно растворима въ водѣ. Подобнымъ образомъ относятся фосфорныя соли; соль литія весьма трудно растворима. Слѣдуетъ замѣтить что фосфорныя и угольныя соли всѣхъ другихъ металловъ почти нерастворимы въ водѣ. Изъ этого мы видимъ, что литій, какъ элементъ съ наименьшимъ атомнымъ вѣсомъ, еще не вполнѣ проявляетъ щелочной характеръ, а приближается нѣсколько къ элементамъ второй группы, особенно къ магнію, какъ это и выражено положеніемъ литія въ таблицѣ на (стр. 247).

Калій.

$K = 39{,}1$

Калій встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ силикатовъ, между которыми наиболѣе распространены *полевой шпатъ* и *слюда*, входящіе въ составъ гранита. Вывѣтриваніемъ этихъ горныхъ породъ, калій переходитъ въ почву и оттуда принимается растеніями; получаемая сжиганіемъ растеній зола, главнымъ образомъ, состоитъ изъ каліевыхъ солей угольной и сѣрной кислотъ. Хлористый калій и сѣрная соль заключаются также въ морской водѣ, и образуютъ въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ (особенно въ Стасфуртѣ, въ Пруссіи) громадныя залежи, которыя произошли испареніемъ воды морскихъ

заливовъ, отдѣлившихся въ отдаленныя времена отъ общаго моря.

Металлическій калій впервые полученъ былъ въ 1807 г. англійскимъ химикомъ Деви, разложеніемъ сплавленнаго ѣдкаго кали сильнымъ гальваническимъ токомъ. Теперь онъ добывается технически накаливаніемъ тѣсной смѣси углекаліевой соли и угля:

$$K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO.$$

Такую тѣсную смѣсь получаютъ лучше всего обугливаніемъ какой либо органической соли калія, напр. виннаго камня. Совершенно сухую смѣсь накаливаютъ въ желѣзной бутылѣ при бѣлокалильномъ жарѣ и собираютъ пары подъ нефтью въ пріемникѣ особаго устройства. Нефть служитъ лучшимъ средствомъ для храненія калія, такъ какъ всѣ другія жидкости, содержащія кислородъ, окисляютъ калій. Добываніе калія нѣсколько опасно, такъ какъ пары его легко загораются на воздухѣ, а кромѣ того, образуются весьма взрывчатые побочные продукты (соединенія калія съ окисью углерода).

Металлическій калій въ свѣжемъ разрѣзѣ, или сплавленный въ стеклянной трубочкѣ, имѣетъ вполнѣ бѣлый цвѣтъ и сильно серебристый блескъ. При обыкновенной температурѣ онъ мягокъ какъ воскъ, плавится при 62°5, и превращается при красно-калильномъ жарѣ въ зеленоватый паръ.

Калій весьма легко окисляется во влажномъ воздухѣ, и нагрѣтый, горитъ фіолетовымъ пламенемъ. Онъ весьма энергично разлагаетъ воду уже при обыкновенной температурѣ:

$$2H_2O + K_2 = 2KOH + H_2.$$

Если кусочекъ калія бросить на поверхность воды, то онъ плаваетъ на ней, быстро передвигаясь и вращаясь; при реакціи отдѣляется столько тепла, что выдѣляемый водородъ и самъ калій загораются. При этомъ опытѣ требуется соблюдать нѣкоторую осторожность, такъ какъ при концѣ разложенія происходитъ взрывъ, разбрасывающій раскаленные куски калія; опытъ слѣдуетъ производить въ глубокомъ стаканѣ, покрытомъ пластинкою. Съ галоидами калій соединяется непосредственно и весьма энергично.

Съ кислородомъ калій образуетъ три окисла, изъ которыхъ однако только окись образуетъ соотвѣтствующія соли.

Окись калія K_2O образуется при окисленіи тонкихъ пластинокъ калія въ сухомъ воздухѣ, или при нагрѣваніи гидрата калія съ металлическимъ каліемъ въ струѣ водорода:

$$2KHO + K_2 = 2K_2O + H_2.$$

Окись калія представляетъ бѣлую массу, которая при высокой температурѣ плавится и улетучивается. Она жадно поглощаетъ воду, образуя гидратъ калія:

$$K_2O + H_2O = 2KOH.$$

Недокись калія K_4O и **перекись калія** KO_2 или K_2O_4 весьма непостоянны и легко переходятъ въ окись. Первая темно-фіолетоваго цвѣта и образуется при окисленіи паровъ калія; вторая получается (вмѣстѣ съ окисью калія) въ видѣ желтой массы при сжиганіи калія въ сухомъ кислородѣ или воздухѣ.

Гидратъ калія KOH, называемый также *гидрокисью калія* или *ѣдкимъ кали*, образуется при дѣйствіи калія или окиси калія на воду, и получается обыкновенно разложеніемъ углекаліевой соли гашенною известью, т. е. гидратомъ кальція:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH.$$

Разведенный растворъ углекаліевой соли (1 ч. на 10—12 воды) кипятятъ съ гашенною известью (1 ч.) въ чугунномъ котлѣ, пока, въ отфильтрованной пробѣ раствора, соляная кислота не произведетъ болѣе шипѣнія, т. е. не заключается болѣе угольной кислоты. Известь огни-

маетъ угольную кислоту и осѣдаетъ на дно въ видѣ нерастворимой угле-кальциевой соли. Растворъ, содержащій ѣдкое кали, сливаютъ съ осадка, выпариваютъ въ серебряной чашкѣ, накаливаютъ до плавленія и отливаютъ въ формы. Добываемое этимъ способомъ ѣдкое кали не вполнѣ чисто, а заключаетъ обыкновенно каліевыя соли; для полученія совершенно чистаго ѣдкаго кали, селитру (азотнокаліевую соль) сплавляютъ съ мѣдью и выщелачиваютъ массу водою.

Ѣдкое кали представляетъ бѣлую кристаллическую, весьма твердую массу, которая легко плавится, а при высокой температурѣ улетучивается. На воздухѣ оно расплывается, поглощая воду и угольный ангидридъ, и превращается въ угольную соль. Въ водѣ и спиртѣ легко растворяется. Растворъ составляетъ сильно щелочную ѣдкую жидкость, жирную на ощупь, обмыливаетъ жиры и дѣйствуетъ разрушительнымъ образомъ на органическія ткани; оттого этотъ растворъ и нельзя цѣдить сквозь бумагу. Изъ крѣпкаго раствора, при низкой температурѣ, выдѣляется кристаллическій гидратъ $KOH \cdot 2H_2O$.

Галоидныя соли калія получаются или прямымъ соединеніемъ галоидовъ съ каліемъ, или же растворяя ѣдкое кали или угольную соль въ галоидоводородныхъ кислотахъ. Онѣ легко растворимы въ водѣ, имѣютъ соленый вкусъ, кристаллизуются обыкновенно въ правильныхъ кубахъ, плавятся и нѣсколько летучи при бѣломъ каленіи.

Хлористый калій KCl встрѣчается въ большихъ залежахъ (преимущественно въ Стасфуртѣ) въ видѣ минерала *сильвина*, а также въ видѣ двойной соли хлористаго калія и хлористаго магнія ($KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$), называемой *карналлитомъ*. Эта соль служитъ главнымъ матеріаломъ для добыванія хлористаго калія, употребляемаго для удобренія полей и для многихъ техническихъ цѣлей; изъ нея выдѣлывается также углекаліевая соль. Хлористый калій кристаллизуется въ прозрачныхъ кубахъ, съ стеклянным блескомъ; удѣльный вѣсъ его $= 1{,}84$; 100 частей воды растворяютъ при 0° 30 частей, а при 100° 59 частей соли.

Бромистый калій KBr получается обыкновенно нагрѣваніемъ раствора ѣдкаго кали съ бромомъ, при чемъ образуются бромистый калій и бромноватая соль калія:

$$6KHO + 6Br = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O.$$

Растворъ выпариваютъ, смѣшиваютъ съ углемъ и прокаливаютъ массу; тогда бромноватая соль возстановляется углемъ въ бромистый калій:

$$KBrO_3 + 3C = KBr + 3CO.$$

Бромистый калій легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, и употребляется въ фотографіи и медицинѣ.

Іодистый калій KJ можетъ быть полученъ тѣми же способами, какъ бромистый калій. Обыкновенно же его добываютъ слѣдующимъ образомъ. Іодъ и желѣзные опилки растираютъ подъ водою; образуется іодистое желѣзо, растворимое въ водѣ. Къ полученному раствору прибавляютъ углекаліевой соли; тогда осаждается закись-окись желѣза и выдѣляется угольный ангидридъ, а въ растворѣ имѣется іодистый калій.

Іодистый калій образуетъ большіе бѣлые кубы, плавится легко и возгоняется; удѣльный вѣсъ его $= 2{,}9$. При обыкновенной температурѣ онъ растворяется въ 0,7 частяхъ воды. Водный растворъ въ значительномъ количествѣ растворяетъ іодъ, а также многіе іодистые металлы, образуя съ ними двойныя соли, напр. $HgJ_2 \cdot 2KJ$. Іодистый калій имѣетъ обширное примѣненіе въ фотографіи и медицинѣ.

Фтористый калій KFl получается раствореніемъ углекаліевой соли въ плавиковой кислотѣ и кристаллизуется кубами, весьма легко растворимыми въ водѣ. Растворъ его разъѣдаетъ стекло. Онъ весьма склоненъ образовывать съ другими фтористыми элементами двойныя соединенія, к. т. $KFl \cdot HFl$ и $KFl \cdot BFl_3$. Если къ раствору каліевыхъ солей прибавить кремне-фтористо-водородной кислоты, то получается студенистый осадокъ *кремне-фтористаго калія* K_2SiFl_6, весьма трудно растворимаго въ водѣ; изъ горячей воды онъ кристаллизуется въ октаэдрахъ.

Синеродистый калій CNK, получается насыщеніемъ ѣдкаго кали синеродисто-водородной кислотою (стр. 230) и образуетъ легкоплавкую массу, которая на воздухѣ расплывается и весьма

легко растворяется въ водѣ. Онъ кристаллизуется кубами, имѣетъ щелочную реакціею и запахъ синильной кислоты, такъ какъ послѣдняя вытѣсняется угольной кислотою воздуха. При сплавленіи синеродистый калій отнимаетъ отъ весьма многихъ металлическихъ окисловъ кислородъ и служитъ поэтому для раскисленія такихъ окисловъ. Онъ употребляется также при гальваническомъ золоченіи и серебреніи, и въ фотографіи. Въ практикѣ синеродистый калій добываютъ накаливаніемъ желтой синильной соли (ср. желѣзо).

Хлорновато каліевая соль $KClO_3$ **или бертолетова соль.** Если въ горячій крѣпкій растворъ ѣдкаго кали пропускать хлоръ, то реакція происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

По охлажденіи выдѣляется трудно растворимая хлорноватая соль. Въ техникѣ бертолетовя соль получается дѣйствіемъ хлора на жидкую смѣсь известковаго молока и хлористаго калія. Реакцію можно разложить на два фазиса; сначала хлоръ дѣйствуетъ на ѣдкую известь, подобно тому какъ на ѣдкое кали:

$$6Ca(HO)_2 + 6Cl_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_3O.$$

Образовавшаяся хлорновато-кальціевая соль реагируетъ затѣмъ на хлористый калій:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl. = CaCl_2 + 2KClO_3.$$

Хлорновато-каліевая соль кристаллизуется изъ горячей воды блестящими пластинками, одноклиноэдрической системы, имѣетъ прохладительный вкусъ и трудно растворима въ водѣ (6 ч. въ 100 ч. воды). При накаливаніи соль плавится (при 330°, выдѣляетъ часть кислорода и образуетъ **хлорно-каліевую соль** $KClO_4$, которая при дальнѣйшемъ накаливаніи вполнѣ распадается на кислородъ и хлористый калій (срав. стр. 174). Отдавая по этому легко кислородъ хлорновато-каліевая соль служитъ сильно окисляющимъ средствомъ. Съ соляною кислотой она выдѣляетъ хлоръ:

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2.$$

Смѣсь ея съ сѣрою и съ нѣкоторыми сѣрнистыми металлами сильно взрываетъ отъ удара. Составъ такъ называемыхъ шведскихъ спичекъ состоитъ изъ $KClO_3$ и сѣрнистой сурьмы Sb_2S_3; она загорается при треніи съ краснымъ фосфоромъ, которымъ покрыта поверхность коробокъ.

Хлорноватисто-каліевая соль $KOCl$ образуется дѣйствіемъ хлора на холодный растворъ ѣдкаго кали:

$$2KHO + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O.$$

Она существуетъ только въ водномъ растворѣ и разлагается при сгущеніи на хлористый калій и хлорноватую соль. Растворъ имѣетъ запахъ хлора и дѣйствуетъ сильно бѣлящимъ образомъ, преимущественно въ присутствіи соляной кислоты. Бѣлящіе растворы, встрѣчаемые въ продажѣ подъ названіемъ *жавелевой воды* (eau de Javelle), получаются дѣйствіемъ хлора на угольныя соли калія и натрія и содержатъ также свободную хлорноватистую кислоту.

Кислородныя соли брома и іода вполнѣ сходны съ солями хлора. *Бромновато*-и *іодновато каліевая* соли $KBrO_3$ и KJO_3 получаются дѣйствіемъ брома и іода на горячій растворъ ѣдкаго кали. Послѣдняя соль образуется также при дѣйствіи іода на хлорноватокаліевую соль, при чемъ іодъ прямо вытѣсняетъ хлоръ (стр. 176).

Если черезъ горячій растворъ іодновато-каліевой соли въ ѣдкомъ кали пропустить хлоръ, то выдѣляется трудно растворимая *іодно-каліевая соль* KJO_4; при нагрѣваніи она разлагается на кислородъ и KJO_3, которая при болѣе сильномъ накаливаніи распадается на KJ и кислородъ.

Кромѣ нормальныхъ солей іодной кислоты KJO_4 и $NaJO_4$, существуютъ еще другія соли, производящіяся отъ высшаго гидрата іода $J(OH)_7$ и его ангидридовъ $JO(OH)_5$ и $JO_2(OH)_3$ (ср стр. 251); такія соли суть $JO \begin{cases}(OH)_2 \\ (OK)_3\end{cases}$ и $JO_2(OAg)_3$. Далѣе существуютъ соли, к. т. $J_2O_9Na_4 + 3H_2O$, производящіяся отъ дву-іодной кислоты $J_2O_9H_4$, происшедшей сгущеніемъ двухъ частицъ предѣльнаго гидрата $J(OH)_7$:

$$2J(OH)_7 - 5H_2O = J_2O_5(OH)_4$$

Сѣрно-каліевая соль K_2SO_4 кристаллизуется безъ воды въ небольшихъ ромбическихъ призмахъ, горько-соленаго вкуса, которые растворяются въ 25 ч. воды при обыкно-

венной температурѣ. Она получается дѣйствіемъ сѣрной кислоты на соли калія и, какъ побочный продуктъ, при многихъ химическихъ производствахъ. Употребленіе сѣрнокаліевой соли въ техникѣ довольно ограничено, но она служитъ матеріаломъ для изготовленія углекаліевой соли по способу Леблана (срав. соду).

Кислая или *однокаліевая соль* $KHSO_4$ получается какъ побочный продуктъ при добываніи азотной кислоты (ср. стр. 196). Она кристаллизуется въ большихъ ромбическихъ таблицахъ и весьма легко растворяется въ водѣ. Она плавится около 200°, отдаетъ воду и превращается въ соль пиросѣрной кислоты $K_2S_2O_7$ (стр. 187), которая около 600° распадается на K_2SO_4 и SO_3.

Соли **сѣрнистой кислоты** K_2SO_3 и $KHSO_3$, получаемыя дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида на растворы углекаліевой соли, весьма легко растворимы и дурно кристаллизуются; первая соль имѣетъ щелочную, а вторая кислую реакцію. Если черезъ горячій крѣпкій растворъ углекаліевой соли пропускать сѣрнистый ангидридъ, до прекращенія шипѣнія, то кристаллизуется соль $K_2S_2O_5$ соотвѣтствующая двусѣрнокаліевой соли $K_2S_2O_7$.

Азотно каліевая соль KNO_3 или **селитра**. Соль эта не встрѣчается въ природѣ большими массами, но она довольно распространена въ почвѣ, и вывѣтривается изъ нея въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ теплаго пояса, к. т. въ Индіи и въ Египтѣ. Она образуется вездѣ тамъ, гдѣ азотистыя органическія соединенія разлагаются въ присутствіи углекаліевой соли. На искуственномъ воспроизведеніи этихъ условій основано добываніе селитры въ такъ называемыхъ *селитряницахъ*. Навозъ и разный органическій отбросъ, перемѣшиваютъ съ поташомъ или известью и подвергаютъ въ кучахъ дѣйствію воздуха въ теченіи 2—3 лѣтъ. Затѣмъ селитряницы выщелачиваютъ водою, которая извлекаетъ образовавшіяся азотно-каліевую и азотно-кальціевую соли. Кальціевую соль превращаютъ въ каліевую помощію поташа:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2KNO_3$$

Нынѣ бо̂льшую часть селитры, употребляемой въ техникѣ, приготовляютъ изъ натріевой или чилійской селитры ($NaNO_3$), обмѣннымъ разложеніемъ ея посредствомъ углекаліевой соли или хлористаго калія:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Смѣшиваютъ горячіе насыщенные растворы натріевой селитры и хлористаго калія и выпариваютъ; тогда выдѣляется большая часть хлористаго натрія, какъ наименѣе, въ горячей водѣ, растворимая соль, изъ четырехъ, участвующихъ въ реакціи. Растворъ сливаютъ съ хлористаго натрія; по охлажденіи изъ него кристаллизуется азотно-каліевая соль, которая въ холодной водѣ гораздо менѣе растворима, чѣмъ въ горячей.

Селитра кристаллизуется большими шестигранными призмами ромбической системы, не содержащими кристаллизаціонной воды. При обыкновенной температурѣ она требуетъ для растворенія 4 ч., а при 100° 0,3 ч. воды. Она имѣетъ прохладительный вкусъ, плавится около 340° и разлагается, при дальнѣйшемъ накаливаніи, на кислородъ и азотисто-каліевую соль. Прокаленная съ углемъ, она даетъ чистую угле-каліевую соль:

$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_4 + 2N_2.$$

Главное примѣненіе каліевая селитра находитъ при изготовленіи пороха. *Порохъ* представляетъ механическую смѣсь селитры, сѣры и древеснаго угля, количества которыхъ въ различныхъ сортахъ пороха (въ пушечномъ, ружейномъ, охотничьемъ) нѣсколько различны. Въ среднемъ составѣ онъ заключаетъ 75% KNO_3, 12% сѣры и 13% угля, что почти вполнѣ соотвѣтствуетъ пайному отношенію: $2KNO_3 + S + 3C$. Разложеніе пороха при сгараніи выражается приблизительно уравненіемъ:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2.$$

Дѣйствіе пороха поэтому обусловливается образованіемъ угольнаго и азотнаго газовъ, объемъ которыхъ приблизительно въ 1000 разъ больше объема разложившагося пороха.

Хотя порохъ открытъ былъ уже лѣтъ за 500 тому назадъ, однако его не удалось пока замѣнить для стрѣльбы другимъ составомъ, хотя извѣстно много взрывчатыхъ смѣсей. Такъ напримѣръ смѣсь 3 ч. KNO_3, 2 ч. сухой K_2CO_3 и 1 ч. сѣры или смѣсь синеродистаго калія съ бертолетовой солью, весьма сильно взрываютъ. Другая взрывчатая смѣсь, называемая *бѣлымъ порохомъ*, состоитъ изъ 28 ч. желтой кровяной соли, 23% сахару и 49% бертолетовой соли; всѣ смѣси, содержащія бертолетову соль, взрываютъ черезъ чуръ мгновенно.

Азотисто-каліевая соль KNO_2 получается сплавленіемъ селитры съ двумя частями свинца, который отнимаетъ одинъ пай кислорода; она представляетъ бѣлую массу, расплывающуюся на воздухѣ.

Каліевыя соли фосфорной кислоты: K_3PO_4, K_2HPO_4, KH_2PO_4 (срав. стр. 209) не имѣютъ практическаго примѣненія; первая соль имѣетъ основную, вторая среднюю, а третья кислую реакцію. Борныя соли KBO_2 и $K_2B_4O_7 + 5H_2O$ легко растворимы въ водѣ (срав. буру).

Углекаліевая соль K_2CO_3 **или поташъ.** Материковыя растенія извлекаютъ изъ почвы соли калія, которыя превращаются въ нихъ въ органическія соли. При сожиганіи растеній органическія соли разрушаются и образуютъ угле-каліевую соль. Поэтому зола растеній состоитъ главнымъ образомъ изъ угле-каліевой соли. Для добыванія поташа изъ золы, ее выщелачиваютъ водою; отцѣженный растворъ выпариваютъ до суха и прокаливаютъ остатокъ. Получаемый такимъ образомъ *сырой поташъ*, кромѣ углекаліевой соли, содержитъ еще нѣкоторое количество сѣрно-каліевой соли, хлористаго калія и другихъ солей. Для очищенія его вторично обработываютъ небольшимъ количествомъ воды, которая преимущественно растворяетъ угле-каліевую соль;—очищенный такимъ образомъ поташъ называется литрованнымъ.

Такой способъ добыванія поташа изъ золы растеній производится главнымъ образомъ въ Америкѣ и въ Россіи, гдѣ въ нѣкоторыхъ губерніяхъ (Казанской и Самарской) спеціально для этого разводятся подсолнечники, особенно богатые солями калія. Однако это производство теперь значительно сократилось. Это обусловливается постепеннымъ вытѣсненіемъ въ техникѣ поташа, болѣе дешовою содою (могущею замѣнить поташъ во многихъ случаяхъ потребленія его), а также открытіемъ богатыхъ залежей каліевыхъ солей въ Стасфуртѣ и Галиціи. Кромѣ того, значительныя количества поташа, употребляемаго нынѣ почти только для приготовленія богемскаго или хрустальнаго стекла, приготовляются изъ стасфуртскаго хлористаго калія, по способу служащему для полученія соды изъ хлористаго натрія. Совершенно

чистая углекаліевая соль лучше всего получается прокаливаніемъ виннаго камня.

Угле-каліевая соль представляетъ бѣлый порошокъ, расплывающійся на воздухѣ. Изъ воднаго раствора она можетъ быть выкристаллизована и содержитъ тогда $1\frac{1}{2}$ частицы воды, которую она отдаетъ выше 100°. Она имѣетъ сильно щелочную реакцію.

Кислая или *однокаліевая соль* $KHCO_3$ получается, если черезъ растворъ средней соли пропускать угольный ангидридъ:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3.$$

Она легко кристаллизуется, не расплывается и труднѣе растворима въ водѣ, чѣмъ средняя соль. При нагрѣваніи до 70° она разлагается на K_2CO_3, воду и угольный ангидридъ.

Кремне-каліевая соль или растворимое стекло не имѣетъ опредѣленнаго состава. Она получается раствореніемъ аморфнаго кремневаго ангидрида въ ѣдкомъ или углекисломъ кали, или же сплавленіемъ этихъ тѣлъ, и представляетъ аморфную стекловидную массу, которая легко растворяется въ водѣ. Растворъ на воздухѣ медленно высыхаетъ въ аморфную массу (срав. стр. 231). При значительномъ содержаніи кремневаго ангидрида, сплавъ не растворяется болѣе въ водѣ. Растворимое стекло (каліевое какъ и натріевое) имѣетъ обширное техническое примѣненіе въ ситцепечатаніи, для закрѣпленія штукатурки и красокъ на стѣнахъ, для мыловаренія и др. цѣлей

Сѣроводородистый калій KSH, или **сульфгидратъ калія**, получается насыщеніемъ ѣдкаго кали сѣроводородомъ:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O.$$

По испареніи раствора въ безвоздушномъ пространствѣ, онъ получается въ видѣ бѣлой массы, расплывающейся на воздухѣ и имѣющей щелочную реакцію. По прибав-

леніи эквивалентнаго количества ѣдкаго кали, онъ переходитъ въ сѣрнистый калій:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Сѣрнистый калій K_2S получается также сплавленіемъ сѣрнокаліевой соли съ углемъ:

$$K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2,$$

и представляетъ въ сплавленномъ состояніи темную массу, расплывающуюся на воздухѣ. Растворъ поглощаетъ кислородъ воздуха и образуетъ сѣрноватисто-каліевую соль, по уравненію:

$$2K_2S + H_2O + 4O = K_2S_2O_3 + 2KHO.$$

Сѣроводородистый и сѣрнистый калій осаждаютъ изъ многихъ солей сѣрнистые металлы. Кислотами они разлагаются съ выдѣленіемъ сѣроводорода.

Если растворъ сѣрнистаго калія кипятить съ сѣрою, или же сплавить сухія тѣла, то получаются *многосѣрнистыя соединенія* K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5, въ видѣ бурыхъ массъ. Такъ называемая *сѣрная печень*, употреблявшаяся прежде въ техникѣ и медицинѣ, получается сплавленіемъ поташа съ сѣрою, въ видѣ буро-желтой массы, и состоитъ изъ смѣси много-сѣрнистаго калія и сѣрнокаліевой соли.

Если черезъ нагрѣтый калій пропускать струю сухаго амміака, то онъ плавится въ темно-синюю жидкость, застывающую въ бурую массу: это есть *калій-амидъ* NH_2K. Водою онъ разлагается на ѣдкое кали и амміакъ; накаленный безъ доступа воздуха онъ образуетъ азотистый калій NK_3 и амміакъ.

Реакціи солей калія. Всѣ почти каліевыя соли растворимы въ водѣ, за исключеніемъ немногихъ, которыя и служатъ для охарактеризованія калія. Если къ раствору каліевой соли прибавить винной кислоты, то получается кристаллическій осадокъ кислой виннокаліевой соли. Четырех-хлористая платина даетъ желтый кристаллическій осадокъ состава ($PtCl_4.2KCl$).

Если каліевую соль внести въ пламя бунзеновской горѣлки или спиртовой лампочки, то оно окрашивается въ *фіолетовый цвѣтъ*. *Спектръ* такого пламени характеризуется двумя линіями, *фіолетовою* и *красною* (срав. спектральный анализъ).

Рубидій и Цезій.

Rb = 85,2. Cs = 132,5.

Рубидій и цезій, полные аналоги калія (срав. стр. 278), открыты были въ 1860 году, помощію спектральнаго анализа, Бунзеномъ и Кирхгофомъ. Хотя они встрѣчаются только въ малыхъ количествахъ, но довольно распространены въ природѣ, сопровождая калій въ многихъ минеральныхъ водахъ, въ золѣ растеній и въ нѣкоторыхъ минералахъ; въ *лепидолитѣ* рубидій находится въ количествѣ 0,5 процента, а въ весьма рѣдкомъ минералѣ *поллуксѣ*—окиси цезія содержится до 30 процентовъ. Спектръ рубидія характеризуется двумя красными и двумя фіолетовыми линіями, а спектръ цезія двумя голубыми—откуда и названія этихъ металловъ.

Соли рубидія и цезія вполнѣ сходны съ солями калія; хлороплатинаты ихъ ($PtCl_4.2RbCl$) труднѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ каліевое соединеніе, на чемъ и основано отдѣленіе ихъ отъ калія и между собою. Въ свободномъ состояніи они получаются разложеніемъ сплавленныхъ хлористыхъ солей гальваническимъ токомъ. Металлическій рубидій серебристаго цвѣта съ желтымъ оттѣнкомъ пары его зеленовато-голубаго цвѣта. Цезій полученъ только въ видѣ; ртутной амальгамы, разложеніемъ хлористаго цезія гальваническимъ токомъ, въ присутствіи ртути.

Натрій.

Na = 23.

Натрій весьма распространенъ въ природѣ, преимущественно въ видѣ хлористаго натрія, который заключается въ морской водѣ и образуетъ большія залежи каменной соли.

Металлическій натрій открытъ былъ въ 1807 году англійскимъ химикомъ Деви, при разложеніи сплавленнаго ѣдкаго натра сильнымъ гальваническимъ токомъ. Подобно металлическому калію, онъ получается теперь фабричнымъ путемъ, накаливаніемъ въ желѣзныхъ ретортахъ сухой смѣси угленатріевой соли и угля:

$$Na_2CO_3 + 2C = Na_2 + 3CO.$$

Выдѣлившіеся пары натрія сгущаютъ въ плоскомъ пріемникѣ. особеннаго устройства, изъ котораго сплавленный натрій вытекаетъ въ сосудъ съ нефтью.

Натрій весьма сходенъ съ каліемъ, имѣетъ въ свѣжемъ разрѣзѣ серебристый цвѣтъ, плавится при 95°,5, возгоняется и горитъ на воздухѣ ярко желтымъ пламенемъ. Онъ легко окисляется на воздухѣ и разлагаетъ воду; хотя, менѣе энергично чѣмъ калій, такъ что выдѣляемый водородъ не загорается, Но если остановить вращающее движеніе натрія на поверхности воды, удерживая его на одномъ мѣстѣ (или же употребляя теплую воду), то выдѣляемое реакціею тепло достигаетъ температуры восцламененія водорода и появляется пламя.

Натрій добывается теперь въ значительномъ количествѣ, по весьма дешевой цѣнѣ, и употребляется для полученія металловъ магнія и алюминія и для многихъ лабораторныхъ цѣлей.

Окись натрія Na_2O вполнѣ сходна съ окисью калія, **а недокись** Na_4O—съ недокисью калія. *Перекись же натрія* нѣсколько различна. Получаемая сжиганіемъ натрія въ струѣ кислорода, она имѣетъ формулу Na_2O_2. При накаливаніи она поглощаетъ пары іода и даетъ іодистое соединеніе Na_2OJ_2 ($Na_2O_2 + J_2 = Na_2OJ_2 + O$), которое растворяется въ водѣ, а дѣйствіемъ кислотъ разлагается на свободный іодъ и соли окиси натрія.

Весьма замѣчательно, что водородъ легко вытѣсняетъ изъ окиси натрія одинъ атомъ натрія, образуя гидратъ натрія.

$$Na_2O + H = NaOH + Na$$

Это обусловливается, какъ показалъ Бекетовъ, тѣмъ что теплота образованія гидрата натрія больше теплоты образованія окиси натрія; а химическія реакціи всегда идутъ въ томъ направленіи, гдѣ выдѣляется наибольшее количество тепла (ср. стр. 277). Этимъ объясняется также почему натрій не дѣйствуетъ на NaOH, съ образованіемъ окиси натрія, какъ это бываетъ съ окисью калія.

Гидратъ натрія NaOH **или ѣдкій натръ** получается какъ ѣдкое кали, при кипяченіи раствора угленатріевой соли съ ѣдкой известью:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2Na(OH) + CaCO_3.$$

Онъ добывается теперь также заводскимъ путемъ прямо при фабрикаціи соды, если для содоваго сплава взять нѣсколько большее количество угля (см. соду).

Ѣдкій натръ, по испареніи раствора и сплавленіи, представляетъ бѣлую крѣпкую массу, воловнисто-кристаллическаго сложенія, весьма похожую на ѣдкое кали. На воздухѣ онъ сырѣетъ и покрывается слоемъ угленатріевой соли (ѣдкое кали вполнѣ расплывается, такъ какъ угольная соль его также расплывчата). Въ водѣ онъ растворяется съ сильнымъ нагрѣваніемъ, образуя натровый щелокъ.

Хлористый натрій NaCl или **поваренная соль**, тѣло весьма распространенное въ природѣ. Онъ находится почти по всюду, въ почвѣ и въ природныхъ водахъ, преимущественно же въ морской водѣ, заключающей 2,7—3,2 процентовъ хлористаго натрія. Въ видѣ *каменной соли* онъ образуетъ сплошные пласты, въ весьма многихъ мѣстностяхъ; особенно славятся огромныя залежи въ Стасфуртѣ около Магдбурга, въ Величкѣ въ Галиціи, и въ такъ называемой Илецкой защитѣ, въ Оренбургской губерніи.

Добываніе хлористаго натрія изъ *морской* воды производится на берегахъ Средиземнаго и Атлантическаго морей по слѣдующему способу. Во время прилива морскую воду впускаютъ въ пространные плоскіе бассейны, убиваемые глиною, и заставляютъ ее испаряться отъ дѣйствія солнечнаго жара; производство поэтому ограничивается жаркимъ временемъ года. По достаточномъ испареніи, выдѣляется сначала почти чистая поваренная соль, которую выгребаютъ лопатами. При дальнѣйшемъ испареніи выдѣляется смѣсь поваренной соли съ сѣрно-магніевой солью, а наконецъ хлористый калій, хлористый магній и нѣкоторыя другія соли, отдѣленіе которыхъ составляетъ въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ особенное производство. Въ сѣверныхъ странахъ (въ Норвегіи, въ Архангельской губерніи) для добыванія соли пользуются зимними холодами. При замерзаніи морской воды (какъ и другихъ растворовъ) выдѣляется почти чистый ледъ; обогащенный соляной растворъ затѣмъ вывариваютъ.

Подобный процессъ самопроизвольнаго испаренія происходитъ въ нѣкоторыхъ соленыхъ озерахъ Донецкаго и Волжскаго бассейновъ, между которыми особенно славится Элтонское озеро, въ Астраханской губерніи. Эти озера питаются главнымъ образомъ весенними водами, извлекающими изъ соленыхъ степей соль. Во время лѣтнихъ жаровъ, когда притоки изсякли, вода озеръ испаряется и осаждаются ежегодно пласты такъ называемой самосадочной соли.

Разработка *каменной соли* производится или выломкою въ шахтахъ, по пріемамъ горнаго искусства, или же—когда залежи менѣе значительны и перемѣшаны съ другими породами—выщелачиваніемъ. Для этого буровыя скважины, или въ образовавшіеся уже бассейны рудника, впускаютъ воду и, по насыщеніи ея солью, выкачиваютъ насосами на поверхность земли и подвергаютъ дальнѣйшей разработкѣ. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ, к. т. въ Рейхенгаллѣ, прямо вытекаютъ изъ земли весьма обильные, почти насыщенные соленые источники. Ненасыщенные растворы предварительно сгущаютъ на такъ называемыхъ *градирняхъ*. Это суть пространныя открытыя строенія наполненныя хворостомъ, допускающимъ свободный доступъ воздуха. На эти градирни накачиваютъ соляной растворъ; стекая, онъ распространяется по хворосту, испаряется и собирается въ подлежащіе бассейны въ чренахъ. Вывариваніемъ насыщенныхъ растворовъ получаютъ такъ называемую выварочную соль.

Хлористый натрій кристаллизуется изъ воды прозрачными кубами, которые при медленномъ испареніи сростаются въ четырех-стороннія пустыя пирамиды. Въ кипящей водѣ онъ только немногимъ растворимѣе, чѣмъ въ холодной: 100 ч. воды растворяютъ при 0° 36 ч., а при 100° 39 частей соли. Насыщенный растворъ поэтому содержитъ около 26 процентовъ соли. Кристаллы имѣютъ удѣльный вѣсъ = 2,13. При охлажденіи насыщеннаго раствора ниже—10°. кристаллизуются большія таблицы состава $NaCl.2H_2O$, которыя при 0° теряютъ воду и снова образуютъ кубы.

Обыкновенная поваренная соль содержитъ нѣкоторое количество магніевыхъ солей, вслѣдствіе чего она на воздухѣ нѣсколько расплывается; совершенно же чистая соль нисколько не гигроскопична. При накаливаніи хлористый натрій растрескивается (вслѣдствіе содержанія въ немъ воды), плавится и улетучивается при высокой температурѣ.

Бромистый и **іодистый натрій** кристаллизуются при обыкновенной температурѣ съ 2-мя частицами воды, которую они теряютъ около 30°.

Хлорноватая и хлорная соли натрія $NaClO_3$ и $NaClO_4$ вполнѣ сходны съ солями калія, но гораздо легче растворимы въ водѣ.

Если черезъ нагрѣтый растворъ іодновато-натріевой соли ($NaJO_3$) въ ѣдкомъ кали пропускать струю хлора, то выдѣляется трудно растворимая соль ($Na_4J_2O_9.3H_2O$) (срав. стр. 285), которая при растворении въ слабой азотной кислотѣ переходитъ въ нормальную соль $NaJO_4.3H_2O$.

Сѣрно-натріевая соль Na_2SO_4 **или глауберова соль** встрѣчается въ природѣ въ водномъ и безводномъ состояніяхъ въ видѣ залежей—особенно въ Испаніи, и заключается въ многихъ минеральныхъ водахъ. Она получается какъ побочный продуктъ при добываніи поваренной соли изъ морской воды или изъ солончаковъ. Въ громадныхъ размѣрахъ она добывается заводскимъ путемъ, какъ матеріалъ для полученія соды, разложеніемъ хлористаго натрія сѣрной кислотою, въ муфельныхъ печахъ:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Образующуюся при этой реакціи, въ большихъ количествахъ, соляную кислоту сгущаютъ въ коксовыхъ башняхъ.

Въ новѣйшее время значительныя количества сѣрнонатріевой соли добываются также обмѣннымъ разложеніемъ хлористаго натрія и сѣрномагніевой соли при морозѣ; производство это особенно развито въ Стасфуртѣ (въ Пруссіи), гдѣ встрѣчаются значительныя залежи сѣромагніевой соли:

$$2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Сѣрнонатріевая соль кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ 10-ью частицами воды ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) въ большихъ призмахъ одноклиномѣрной системы; кристаллы вывѣтриваются на воздухѣ и распадаются въ бѣлый порошокъ. Будучи нагрѣта до 33°, она плавится въ кристаллизаціонной водѣ, и при дальнѣйшемъ нагрѣваніи мало по малу теряетъ всю воду, затвердѣваетъ, и снова плавится при красно-калильномъ жарѣ. Растворимость этой соли представляетъ слѣдующія интересныя отношенія: 100 частей воды растворяютъ при 0° 12 ч.

соли, при 18° 48 ч., при 25° 100 ч., при 30° 200 ч., а при 33° 327 ч. водной соли (соотвѣтствующія 50,6 частямъ безводной соли). При этой температурѣ растворимость соли бываетъ наибольшая; при повышеніи температуры она постепенно уменьшается,—при 50° 100 ч. воды растворяютъ только 263 ч., а при 100° 238 частей соли. Такое исключительное содержаніе этой соли объясняется тѣмъ, что натріевая соль $Na_2SO_4 + 10H_2O$ даже въ водномъ растворѣ начинаетъ разлагаться при 33° на воду и безводную соль Na_2SO_4, которая менѣе растворима, чѣмъ водная соль. Такое разложеніе происходитъ не разомъ, но постепенно, съ повышеніемъ температуры, вслѣдствіе чего и растворимость постепенно уменьшается. Мы имѣемъ здѣсь случай диссоціаціи въ водномъ растворѣ. Насыщенный при 33° растворъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи мутится и выдѣляетъ часть соли въ безводномъ состояніи въ видѣ мелкихъ ромбическихъ октаэдровъ.

Растворъ сѣрно-натріевой соли представляетъ еще слѣдующее замѣчательное свойство. Если насыщенный при 33° растворъ охладить до обыкновенной температуры и даже ниже, то никакихъ кристалловъ не выдѣляется, хотя при низкихъ температурахъ соль значительно менѣе растворима. Мы имѣемъ здѣсь явленіе *пересыщеннаго раствора* замѣчаемое и надъ многими другими тѣлами, хотя менѣе рѣзко, чѣмъ надъ глауберовой солью. Пересыщенный растворъ ея можно двигать, взбалтывать, однако кристаллизація не произойдетъ. Но стоитъ только прикоснуться къ раствору стеклянной палочкой или другимъ твердымъ тѣломъ — и кристаллизація произойдетъ мгновенно. Подобнымъ образомъ кристаллизацію вызываетъ и воздушная пыль; слѣдовательно для полученія пересыщеннаго раствора отверстіе сосуда слѣдуетъ закрыть пробкою или бумагою. Точныя изслѣдованія показали, что закристаллизовываніе такого раствора всегда обусловливается прикосновеніемъ къ нему уже готовыхъ кристалликовъ глауберовой соли, которые поэтому должны заключаться по всюду въ воздухѣ, потому что только пролежавшія въ воздухѣ твердыя тѣла вызываютъ кристаллизацію; —зарожденіе кристалла поэтому обусловливается предсуществованіемъ подобнаго кристалла, аналогично тому какъ клѣточка зарождается клѣточкою.

При кристаллизаціи пересыщеннаго раствора замѣчается значительное повышеніе температуры, что зависитъ отъ перехода жидкаго тѣла въ твердое, обладающее, какъ всѣ твердыя тѣла, меньшей теплоемкостью (стр. 70). Изъ пересыщеннаго раствора ниже 10° иногда произвольно выдѣляются прозрачные кристаллы состава

$Na_2SO_4.7H_2O$, которые на воздухѣ или отъ прикосновенія съ твердыми тѣлами дѣлаются непрозрачными, распадаясь на безводную сѣрнонатріевую соль и на глауберовую соль.

Сѣрно-натріевая соль употребляется въ медицинѣ, (sal mirabile Glauberi) какъ слабительное средство, а въ техникѣ для изготовленія стекла и, главнымъ образомъ, для производства соды (см. стр. 298).

Кислая сѣрно-натріевая соль $NaHSO_4$, получаемая дѣйствіемъ сѣрной кислоты на среднюю соль или на хлористый натрій ($NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$), кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ одною частицею воды и содержится вполнѣ какъ каліевая соль.

Соли *сѣрнистой кислоты* получаются дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида на ѣдкій натръ. *Средняя соль* Na_2SO_3 кристаллизуется при средней температурѣ съ $7H_2O$; въ присутствіи же ѣдкаго натра или изъ нагрѣтаго раствора, она выдѣляется въ безводныхъ кристаллахъ. Кислая соль $NaHSO_3$ выдѣляетъ на воздухѣ сѣрнистый ангидридъ и окисляется въ сѣрно-натріевую соль.

Сѣрноватисто-натріевая соль $Na_2S_2O_3$ получается при кипяченіи раствора средней сѣрнисто-натріевой соли съ сѣрнымъ цвѣтомъ:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Она кристаллизуется съ $5H_2O$ въ большихъ одноклиномѣрныхъ призмахъ, легко растворяется въ водѣ и слегка расплывается на влажномъ воздухѣ. Она плавится при 56° въ кристаллизаціонной водѣ, отдаетъ всю воду при 100° и разлагается при накаливаніи на Na_2SO_4 и Na_2S_5; если сухую соль накалить на воздухѣ, то Na_2S_5 сгараетъ синимъ пламенемъ. Водный растворъ дѣйствіемъ кислотъ разлагается по уравненію (ср. стр. 190).

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Подобно сѣрно-натріевой соли она легко образуетъ пересыщенные растворы. Сѣрноватистая соль служитъ сильно возстановляющимъ средствомъ: она переводитъ хлоръ, бромъ и іодъ въ водородистыя соединенія или въ галоидныя соли:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = \underset{\text{Тетратіоновая соль}}{Na_2S_4O_6} + 2NaJ.$$

Поэтому растворъ іода обезцвѣчивается сѣрноватистой солью. Реакція съ хлоромъ идетъ нѣсколько иначе; образуются хлористый натрій и сѣрная кислота. На этой реакціи основано употребленіе сѣрноватистой соли, какъ *антихлора*, а именно, какъ средство отнимающее избытокъ хлора, употребляемаго для бѣленія тканей.

Сѣрноватистая соль употребляется также въ фотографіи, вслѣдствіе способности ея растворять хлористое, бромистое и іодистое серебро.

Угленатріевая соль Na_2CO_3 **или сода.** Соль эта, имѣющая обширное примѣненіе въ техникѣ, вывѣтривается въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ изъ почвы, и содержится въ нѣкоторыхъ минеральныхъ водахъ и въ такъ называемыхъ натронныхъ озерахъ (въ Венгріи, въ Египтѣ, на берегахъ Каспійскаго моря). Она заключается въ золѣ многихъ морскихъ растеній и водорослей, которыя поглощаютъ изъ почвы преимущественно соли натрія (между тѣмъ какъ материковыя растенія содержатъ соли калія и даютъ при сжиганіи поташъ). Зола этихъ водорослей, называемая во Франціи и Англіи varec и kelp, прежде служила главнымъ матеріаломъ для добыванія соды. Теперь же сода почти исключительно добывается заводскимъ путемъ въ громадныхъ количествахъ изъ хлористаго натрія, по способу открытому въ 1808 году Лебланомъ.

По этому способу хлористый натрій дѣйствіемъ сѣрной кислоты сначала превращаютъ въ сѣрно-натріевую соль (стр. 295). Затѣмъ сухую сѣрно-натріевую соль смѣшиваютъ съ углемъ и мѣломъ или известнякомъ (угле-кальціевая соль) и сильно прокаливаютъ смѣсь въ пламенныхъ печахъ. Происходящую при этомъ реакцію можно раздѣлить на двѣ фазы. Сначала уголь раскисляетъ сѣрно-натріевую соль:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2,$$

а сѣрнистый натрій, реагируя съ угле-кальціевой солью образуетъ сѣрнистый кальцій и соду:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Кромѣ того, дѣйствіемъ высокой температуры часть угле-кальціевой соли разлагается на окись кальція и угольный ангидридъ, который съ углемъ образуетъ окись углерода. Появленіе окиси углерода, горящаго синимъ пламенемъ, обозначаетъ конецъ реакціи. Такимъ образомъ продуктами реакціи въ плавѣ получаются угленатріевая соль, сѣрнистый кальцій и окись кальція. Сплавъ затѣмъ выщелачиваютъ водою; вся сода растворяется, а въ остаткѣ остается соединеніе окиси кальція съ сѣрнистымъ кальціемъ ($CaO.2CaS$), нерастворимое въ водѣ (содовый остатокъ). Выпаривая растворъ и прокаливая остатокъ, получаютъ продажную *сырую кальцинированную соду*, заключающую много постороннихъ примѣсей, побочныхъ продуктовъ взаимнодѣйствія взятыхъ матеріаловъ. Такъ, между прочимъ, въ растворѣ заключается значительное количество ѣдкаго натра, происшедшаго дѣйствіемъ избытка угля на угле-натріевую соль:

$$Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2CO.$$

Увеличивая количество угля при выплавкѣ соды, теперь прямо, вмѣстѣ съ содою, добываютъ и ѣдкій натръ. Для очищенія сырой соды ее перекристаллизовываютъ изъ воды; выдѣляются большіе прозрачные кристаллы почти чистой соды ($Na_2CO_3 + 10H_2O$ — *кристаллическая сода*), а въ растворѣ заключается все количество ѣдкаго натра.

Фабрикація соды составляетъ одну изъ самыхъ важныхъ отраслей химической промышленности и представляетъ примѣръ усложненія и взаимнаго обусловливанія химическихъ операцій. Исходными матеріалами служатъ поваренная соль и сѣрная кислота, которая добывается на тѣхъ-же содовыхъ заводахъ изъ сѣры или изъ сѣрнистыхъ колчедановъ по камерному процессу (стр. 183). Первыми продуктами получаются глауберова соль и соляная кислота; послѣдняя имѣетъ только ограниченное примѣненіе и поэтому переработывается на тѣхъ-же самыхъ заводахъ въ другія хлористыя соединенія, преимущественно въ бѣлильныя соли (помощію перекиси марганца). Затѣмъ изъ глауберовой соли добывается сода и ѣдкій натръ. Прежде все количество сѣры, употребляемой для добыванія сѣрной кислоты, требуемой для разложенія хлористаго натрія по этому способу, переходило въ содовые остатки и пропадало для производства; теперь однако, большая часть сѣры снова возстановляется изъ остатковъ, и такимъ образомъ снова входитъ въ круговоротъ производства. Содовое производство, по спо-

собу Леблана, главнымъ образомъ развито въ Англіи, простираясь ежегодно до 20 милліоновъ пудовъ; въ Россіи же оно пока почти вовсе не привилось, вслѣдствіе усложненія его вышеупомянутыми побочными производствами.

Значительное количество соды добывается также изъ минерала *кріолита*, соединенія фтористаго алюминія съ фтористымъ натріемъ $AlFl_3.3NaFl$, встрѣчающагося сплошными залежами въ Исландіи. Минералъ накаливаютъ съ известью: образуются фтористый кальцій и растворимое въ водѣ соединеніе глинозема съ натромъ (см. алюминій);

$$2AlFl_3.3NaFl + 6CaO = 6CaFl_2 + Al_2O_3 3Na_2O.$$

Плавъ выщелачиваютъ водою и пропускаютъ черезъ растворъ угольный ангидридъ; тогда выдѣляется водный глиноземъ, а въ растворѣ имѣется сода:

$$Al_2O_3.3Na_2O + 3H_2O + 3CO_2 = Al_2(OH)_6 + 3Na_2CO_3.$$

Наконецъ, въ послѣднее время распространяется третій способъ добыванія соды. Онъ основанъ на взаимнодѣйствіи раствора хлористаго натрія и кислой угле-аммоніевой соли подъ нѣкоторымъ давленіемъ:

$$NaCl + (NH_4)HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Осаждается мало растворимая кислая угле-натріевая соль, которая при нагрѣваніи переходитъ въ соду. Остающійся въ растворѣ хлористый аммоній, при дѣйствіи углекислой извести, снова даетъ угле-аммоніевую соль. Такимъ образомъ одно и тоже количество аммiака служитъ для превращенія неограниченнаго количества хлористаго натрія въ соду (хлоръ при этомъ процессѣ пропадаетъ). Практическія затрудненія, мѣшавшія водворенію этого процесса, теперь устранены и *аммiачный процессъ* добыванія соды уже отчасти замѣнилъ Леблановскій процессъ.

Угле-натріевая соль кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ большихъ одноклиномѣрныхъ кристаллахъ съ 10 частицами воды ($Na_2CO_3 + 10H_2O$). Кристаллы вывѣтриваются на воздухѣ, распадаясь въ бѣлый порошокъ. При нагрѣваніи до 34° они плавятся въ кристаллизаціонной водѣ, выдѣляютъ ее и даютъ порошкообразный гидратъ $Na_2CO_3 + H_2O$, который при 100° отдаетъ всю воду. При 30—50° изъ раствора получаются ромбическіе кристаллы состава $Na_2CO_3 + 7H_2O$. Безводная соль снова поглощаетъ на воздухѣ воду, но не расплывается. При красно-калильномъ жарѣ она плавится и

улетучивается нѣсколько при бѣломъ каленіи. 100 частей воды при 0° растворяютъ 18 ч., а при 38°—138 частей сухой соли; затѣмъ растворимость постепенно уменьшается, что обусловливается, какъ при глауберовой соли, образованіемъ менѣе растворимыхъ гидратовъ. Угле-натріевая соль имѣетъ щелочной вкусъ и реакцію; кислоты выдѣляютъ изъ нея угольный ангидридъ.

Кислая угле-натріевая соль $NaHCO_3$ получается дѣйствіемъ угольнаго ангидрида на среднюю соль:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3,$$

и кристаллизуется въ небольшихъ безводныхъ таблицахъ. Она растворяется въ 10—11 ч. воды и имѣетъ слабо щелочную реакцію. При кипяченіи раствора, выдѣляя угольный ангидридъ, она превращается въ двунатріевую соль. Если растворъ быстро выпарить, то выдѣляются небольшіе призматическіе кристаллы, такъ называемой *полуторно-угольной соли*, состава:

$$Na_4C_3O_8 + 3H_2O \text{ или } Na_2CO_3.2NaHCO + 2H_2O.$$

Соль эта отлагается также въ натронныхъ озерахъ Венгріи и Африки и называется Trona или Urao.

Азотнонатріевая соль $NaNO_3$, или **чилійская селитра**, встрѣчается въ Перу большими залежами. Она кристаллизуется ромбоэдрами близкими къ кубу, отъ чего и названа *кубическою селитрою*. Въ водѣ она нѣсколько легче растворима, чѣмъ каліевая селитра. На воздухѣ она притягиваетъ влагу и поэтому не годится для изготовленія пороха. По остальнымъ отношеніямъ она вполнѣ сходна съ азотнокаліевою солью.

При накаливаніи она плавится около 300°, выдѣляетъ кислородъ и превращается въ *азотистую соль* $NaNO_2$ Азотно-натріевая соль служитъ для приготовленія азотной кислоты и каліевой селитры (стр. 287), а также какъ удобрительное средство.

Фосфорныя соли натрія менѣе растворимы и лучше кристаллизуются, чѣмъ каліевыя соли. *Тринатріевая соль* Na_3PO_4, получаемая смѣшеніемъ одной частицы фосфорной кислоты съ тремя частицами натра, кристаллизуется

съ $12H_2O$ въ шести-стороннихъ призмахъ. Она имѣетъ сильно щелочную реакцію, поглощаетъ на воздухѣ угольный ангидридъ и превращается въ двунатріевую соль.

Дву-натріевая соль Na_2HPO_4, самая постоянная изъ фосфорныхъ солей, получается насыщеніемъ фосфорной кислоты угле-натріевой солью, до слабо щелочной реакціи. Она кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ $12H_2O$ большими призмами, которыя имѣютъ соленый вкусъ и вывѣтриваются на воздухѣ. Она имѣетъ слабо щелочную реакцію и растворяется въ 4 ч. воды. При накаливаніи она теряетъ воду, плавится около 300° и превращается въ *пирофосфорную соль* $Na_4P_2O_7$ (срав. фосфорныя кислоты), которая изъ воды кристаллизуется съ $10H_2O$. При кипяченіи съ азотною кислотою пиро-соль снова превращается въ соль Na_2HPO_4.

Одно-натріевая соль NaH_2PO_4 кристаллизуется съ одною частицею H_2O въ ромбическихъ призмахъ и имѣетъ кислую реакцію. Будучи нагрѣта до 100°, она теряетъ кристаллизаціонную воду, а при 200° превращается въ дву-натріевую соль пирофосфорной кислоты:

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O,$$

которая при 240° переходитъ въ *натріевую соль метафосфорной кислоты* $NaPO_3$:

$$Na_2H_2P_2O_7 = 2NaPO_3 + H_2O.$$

Смотря по условіямъ плавленія и охлажденія получаются различныя видоизмѣненія метафосфорной соли, которыя вѣроятно полимерны ($nNaPO_3$). При сплавленіи мета-фосфорной соли съ окислами металловъ, послѣдніе растворяются, образуя соли орто-фосфорной кислоты:

$$NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4.$$

Получаемыя такимъ образомъ стекла для нѣкоторыхъ металловъ окрашены въ характерные цвѣта, и поэтому служатъ для открытія этихъ металловъ.

Соли **мышьяковой кислоты** вполнѣ аналогичны съ фосфорными солями. Изъ натріевыхъ солей сурьмяной кислоты упомянемъ *двунатріевую соль пиросурьмяной кислоты* $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, которая нерастворима въ холодной водѣ, между тѣмъ какъ каліевая соль легко растворяется.

Борно-натріевая соль. Соли нормальной борной кислоты $B(OH)_3$ (стр. 241) мало постоянны. При дѣйствіи на нихъ воды, или при кипяченіи борной кислоты съ растворомъ соды, получается соль состава $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, называемая *бурою*. Ее слѣдуетъ разсматривать какъ соль пироборной кислоты $H_2B_4O_7 = 4B(OH)_3 - 5H_2O$.

Бура встрѣчается въ нѣкоторыхъ озерахъ въ Тибетѣ и Италіи, имѣетъ значительное техническое употребленіе и приготовляется изъ самородной борной кислоты. Она кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ $10H_2O$, въ безцвѣтныхъ призмахъ, вывѣтривающихся на воздухѣ. Она растворяется въ 14 ч. холодной и въ 1/2 ч. горячей воды и имѣетъ слабо щелочную реакцію. Если буру кристаллизовать изъ воднаго раствора, нагрѣтаго выше 60°, то получаются правильные октаэдры, состава $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ (*октаэдрическая бура*). При накаливаніи бура теряетъ воду, сильно вспучивается и образуетъ бѣлую пористую массу (обожженная бура), которая плавится при краснокалильномъ жарѣ и застываетъ въ прозрачную стекловидную массу. Борное стекло при сплавленіи способно растворять окислы металловъ, образуя съ ними прозрачныя стекла, которыя часто окрашены въ характерный цвѣтъ. Она употребляется поэтому при реакціяхъ помощію паяльной трубки, для открытія нѣкоторыхъ металловъ; такъ соли мѣди даютъ голубыя, а соединенія хрома зеленыя стекла.

На способности буры растворять окислы металловъ основывается также употребленіе ея для сплавленія и спаиванія металловъ.

Кремненатріевая соль или *натровое растворимое стекло* вполнѣ относится какъ каліевое соединеніе. Она приготовляется проще всего сплавленіемъ кварцоваго песку съ сѣрно-натріевою солью и углемъ.

Сѣрнистыя соединенія натрія также вполнѣ сходны съ каліевыми.

Реакціи солей натрія. Всѣ натріевыя соли легко растворимы въ водѣ, за исключеніемъ лишь пиросурьмяной соли (стр. 303), которая можетъ служить для выдѣленія натрія изъ растворовъ солей его. Внесенныя въ пламя, натріевыя соединенія окрашиваютъ его въ ярко желтый цвѣтъ, затемняющій окрашиванія производимыя другими металлами. Спектръ натріеваго пламени характеризуется весьма яркой желтой линіею, которая при сильномъ увеличеніи распадается на двѣ линіи.

Литій.

$Li = 7$.

Литій довольно рѣдко встрѣчается въ природѣ, въ видѣ *лепидолита* (силиката) и *трифиллина* (фосфорной соли). Въ весьма малыхъ количествахъ онъ заключается въ многихъ минеральныхъ водахъ и въ золѣ растеній, к. т. табака, свекловицы и др.

Металлическій литій, получаемый гальваническимъ разложеніемъ сплавленнаго хлористаго лития, представляетъ серебристо-бѣлый, мягкій металлъ, разлагающій воду. Удѣльный вѣсъ его $= 0{,}59$; это самый легкій металлъ, который даже плаваетъ надъ нефтью. Онъ плавится при $180°$ и горитъ ярко бѣлымъ пламенемъ.

Соли литія весьма сходны съ солями натрія. *Хлористый литій* $LiCl$ кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ безводныхъ октаэдрахъ, а ниже $+10°$ получаются кристаллы съ $2H_2O$; онъ расплывается на воздухѣ.

Фосфорная соль Li_3PO_4 и **угольная** Li_2CO_3 трудно растворимы въ водѣ и осаждаются изъ растворовъ солей литія, дѣйствіемъ фосфорно и угле-натріевыхъ солей; угольная соль имѣетъ щелочную реакцію. По этимъ двумъ солямъ литій приближается къ металламъ группы магнія (ср. стр. 279).

Соли литія окрашиваютъ пламя въ кармуазиновый цвѣтъ; спектръ ихъ характеризуется ярко-красною линіею.

Аммоніевыя соединенія.

Мы видѣли, что амміакъ способенъ прямо соединяться съ кислотами, образуя солеобразныя соединенія, вполнѣ сходныя съ солями металловъ, а преимущественно съ

солями калія, съ которыми онѣ большей частью изоморфны. Группа NH_4, играющая въ этихъ соединеніяхъ роль одноатомнаго металла, названа *аммоніемъ*, а амміачныя соли—*солями аммонія.* Металлическій характеръ группы (NH_4) подтверждается существованіемъ *аммоніевой амальгамы*, вполнѣ сходной съ каліевой или натріевой амальгамою. Для полученія этой амальгамы кусокъ хлористаго аммонія NH_4Cl, подвергаютъ дѣйствію гальваническаго тока, погружая отрицательный платиновый электродъ въ углубленіе наполненное ртутью. Тогда, совершенно какъ при разложеніи хлористаго калія или натрія, на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется металлъ, въ данномъ случаѣ аммоній, который, растворяясь въ ртути, образуетъ амальгаму, въ видѣ весьма объемистой массы металлическаго вида. Такую же самую аммоніевую амальгаму получаютъ, если амальгаму натрія облить крѣпкимъ растворомъ хлористаго аммонія, при чемъ масса сильно увеличивается въ объемѣ, сохраняя металлическій видъ:

$$\underset{\text{Амальгама натрія.}}{(Hg + Na)} \text{ и } NH_4Cl \text{ даютъ } \underset{\text{Амальгама аммонія.}}{(Hg + NH_4)} + NaCl.$$

Аммоніевая амальгама весьма непостоянна и скоро распадается на ртуть, амміакъ и водородъ.

Растворяясь въ водѣ, амміакъ образуетъ щелочную жидкость; нѣтъ однако причинъ принимать въ этомъ растворѣ существованія *гидрата аммонія* $NH_4 . OH$. Но существуютъ органическія производныя гидрата аммонія, въ которыхъ аммоніевый водородъ замѣщенъ углеводородными группами, напр. гидратъ тетра-метил-аммонія $N(CH_3)_4,OH$; это суть густыя жидкости съ сильно щелочной реакціею, вполнѣ сходныя съ ѣдкимъ кали или натромъ.

Хлористый аммоній NH_4Cl, или **нашатырь**, встрѣчается въ природѣ вблизи вулкановъ. Прежде онъ получался возгонкою верблюжьяго помета (sal ammoniacum), теперь же добывается насыщеніемъ амміачной воды газовыхъ заводовъ соляной кислотою. Растворъ выпариваютъ до суха, а остатокъ, для очищенія, накаливаютъ въ чугунныхъ котлахъ. Тогда нашатырь возгоняется въ видѣ полупрозрачной волокнистой массы.

Нашатырь растворяется въ 2,7 ч. холодной и въ 1 ч. горячей воды и кристаллизуется изъ раствора небольшими октаэдрами или кубами; онъ имѣетъ острый соленый вкусъ. Накаленный, онъ возгоняется не плавясь; при этомъ онъ претерпѣваетъ диссоціацію на NH_3 и HCl, которые при охлажденіи снова даютъ нашатырь. Диссоціація бываетъ полная при 350°; тогда плотность пара $=13,6$ т. е. она составляетъ половину суммы плотностей амміака (8,5) и хлороводорода (17,7):

$$\underset{\text{1 объемъ.}}{NH_4Cl} = \underset{\text{1 объемъ.}}{NH_3} + \underset{\text{1 объемъ.}}{HCl}.$$

Подобное разложеніе нашатыря происходитъ также при кипяченіи воднаго раствора, который, выдѣляя болѣе летучій амміакъ, дѣлается кислымъ.

Сѣрно-аммоніевая соль $(NH_4)_2SO_4$ добывается насыщеніемъ амміачной воды газовыхъ заводовъ сѣрной кислотою. Она кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ, растворимыхъ въ 2 ч. холодной или въ 1 ч. горячей воды. Плавится при 140°, и разлагается при накаливаніи на амміакъ, азотъ, воду и сѣрнисто-аммоніевую соль.

Азотно-аммоніевая соль $(NH_4)NO_3$ изоморфна съ каліевою селитрою и расплывается на воздухѣ. При накаливаніи она плавится и разлагается на воду и закись азота (стр. 204).

Азотисто-аммоніевая соль $(NH_4)NO_2$ заключается въ небольшомъ количествѣ въ воздухѣ и образуется, хотя и въ незначительномъ количествѣ, при окисленіи фосфора, при испареніи воды на воздухѣ, при дѣйствіи электрическихъ искръ на влажный воздухъ. Въ чистомъ состояніи ее получаютъ, разлагая серебряную или свинцовую соль азотистой кислоты хлористымъ аммоніемъ. При накаливаніи она разлагается на воду и азотъ (ср. стр. 100).

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Угле-аммоніевыя соли. *Средняя соль* $(NH_4)_2CO_3$ выдѣляется въ видѣ кристаллическаго порошка, если черезъ

крѣпкій растворъ полуторной соли (см. ниже) пропускать амміакъ. Она имѣетъ сильно амміачный запахъ и выдѣляетъ на воздухѣ амміакъ, превращаясь въ *кислую соль*. Будучи нагрѣта, она распадается при 58° на CO_2, NH_3 и воду.

Продажная, такъ называемая, **полуторная угле-аммоніевая соль** имѣетъ составъ $(NH_3)_3(CO_2)_2H_2O$(*). Она образуется при гніеніи многихъ азотистыхъ углеродистыхъ веществъ и получалась прежде сухой перегонкою костей, роговъ, копытъ и другихъ веществъ животнаго происхожденія. Нынѣ она добывается возгонкою смѣси нашатыря или сѣрно-аммоніевой соли съ углеизвестковой солью. Она представляетъ бѣлую, просвѣчивающую, крѣпкую массу, которая на воздухѣ теряетъ амміакъ и угольный ангидридъ и распадается на бѣлый порошокъ первичной соли.

Кислая или *первичная соль* $(NH_4)HCO_3$ образуемая вывѣтриваніемъ двухъ предъидущихъ солей, представляетъ бѣлый, непахучій порошокъ; нѣсколько трудно растворимый въ водѣ. Въ водномъ растворѣ она скоро отдаетъ угольный ангидридъ и превращается въ среднюю соль.

Изъ солей фосфорной кислоты наиболѣе важна двойная соль аммонія и натрія, называемая **фосфорной солью** (Sal microcosmicum) $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$, встрѣчающаяся въ гуано и въ гніющей мочѣ. Она получается кристаллизаціею смѣси растворовъ фосфорно-двунатріевой соли и нашатыря:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = Na(NH_4)HPO_4 + NaCl.$$

Она образуетъ большіе, прозрачные, одноклиномѣрные кристаллы. При нагрѣваніи она плавится, выдѣляетъ воду, и даетъ прозрачное стекло мета-фосфорнонатріевой соли $NaPO_3$ (стр. 302); вслѣдствіе этого содержанія она употребляется для реакцій помощію паяльной трубки.

---

*) Ее можно разсматривать какъ соединеніе кислой углеаммоніевой соли съ карбаминово-аммоніевой солью: $(NH_4)HCO_3$.
$CO\begin{matrix} -NH_2 \\ -O.NH_4 \end{matrix}$

*

Сѣрнистый аммоній $(NH_4)_2S$ получается прямымъ соединеніемъ 1 объема H_2S и 2 об. NH_3 при —18°, въ видѣ кристаллической массы, которая уже при средней температурѣ распадается на $NH_4.SH$ и NH_3. Водный растворъ его получаютъ прибавляя къ раствору сѣрогидрата аммонія эквивалентное количество аммiака: $NH_4.SH + NH_3 = (NH_4)_2S$.

Сѣро-гидратъ аммонія $NH_4.SH$ выдѣляется въ кристаллахъ, если черезъ спиртовый растворъ амміака пропускать сѣроводородъ. Въ водномъ растворѣ онъ получается насыщеніемъ воднаго амміака избыткомъ сѣроводорода. Растворъ сначала безцвѣтенъ, но, простоявъ на воздухѣ, дѣлается желтымъ, вслѣдствіе образованія много-сѣрнистаго аммонія $(NH_4)_2S_n$. Такой же *желтый сѣрнистый аммоній* получаютъ, растворяя въ безцвѣтномъ растворѣ сѣрный цвѣтъ.

Реакціи солей аммонія. Всѣ аммоніевыя соли летучи и разлагаются при нагрѣваніи. Ѣдкій натръ и кали выдѣляютъ изъ нихъ амміакъ, легко узнаваемый по запаху и по щелочной реакціи. Хлористая платина осаждаетъ изъ растворовъ амміачныхъ солей трудно растворимый, кристаллическій желтый осадокъ хлоро-платината аммонія $PtCl_4.2NH_4Cl$. Винная кислота осаждаетъ кислую винно-аммоніевую соль.

Вторая группа періодической системы элементовъ (см. таблицу стр. 247) обнимаетъ двуатомные металлы, образующіе соединенія двуатомнаго типа и представляющіе по общему ихъ химическому характеру весьма много сходствъ. Въ частности взаимныя отношенія и аналогіи ихъ вполнѣ опредѣляются періодической системою. Бериллій и магній принадлежатъ къ двумъ малымъ періодамъ, соотвѣтствующіе члены которыхъ довольно сходны между собою. Однако бериллій, принадлежащій къ первому періоду, по многимъ свойствамъ приближается также къ алюминію (ср. бериллій), подобно тому какъ литій при-

ближается къ магнію (ср. стр. 304); характеръ перваго періода именно различается нѣсколько отъ втораго періода.

Элементы кальцій, стронцій и барій, составляющіе вторые члены трехъ большихъ періодовъ, представляютъ полную аналогію и по сильной основности приближаются къ щелочнымъ металламъ K, Rb и Cs. Соотвѣтствующіе имъ члены второй подгруппы: цинкъ, кадмій, а также и ртуть, весьма сходны между собою, суть тяжелые металлы и проявляютъ гораздо меньшую основность, такъ какъ они собственно относятся къ правымъ отрицательнымъ сторонамъ трехъ большихъ періодовъ. Вслѣдствіе двойной періодичности послѣднихъ, обѣ подгруппы сходны съ магніемъ, особенно по формамъ и свойствамъ и соединеній.

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
9	24	40	87,5	137
		Zn	Cd	Hg
		65	112	200

Группа щелочно-земельныхъ металловъ.

Кальцій. Стронцій. Барій.

Металлы эти называются щелочными, такъ какъ гидраты ихъ имѣютъ щелочно-основной характеръ, а земельными, потому что многія соединенія ихъ имѣютъ землистый видъ и входятъ въ составъ земной поверхности. Они представляютъ такую же постепенность въ измѣненіи своихъ свойствъ и такое же соотношеніе въ величинѣ атомнаго вѣса, какъ элементы группы калія. Съ повышеніемъ атомнаго вѣса и атомнаго объема (ср. стр. 278) увеличивается ихъ химическая энергія и щелочной характеръ. Барій энергичнѣе разлагаетъ воду и легче окисляется, чѣмъ стронцій и кальцій. Соотвѣтственно этому, гидратъ барія есть болѣе сильная щелочь, сходная съ ѣдкимъ кали; онъ легко растворяется въ водѣ, не разлагается при накаливаніи и жадно притягиваетъ уголь-

ный ангидридъ. Угольная соль его весьма постоянна, плавится и разлагается только при бѣломъ каленіи, и то только отчасти. Между тѣмъ гидратъ кальція трудно растворимъ въ водѣ и отдаетъ воду при накаливаніи; угольная соль его при накаливаніи разлагается на окись кальція и угольный ангидридъ. Стронцій по общему характеру занимаетъ средину между баріемъ и кальціемъ.

Представляя такимъ образомъ большое сходство съ щелочными металлами, щелочно-земельные металлы различаются отъ нихъ главнымъ образомъ нерастворимостью угольныхъ и фосфорныхъ солей, а еще болѣе сѣрнокислыхъ солей. Растворимость этихъ солей часто обратно пропорціональна атомному вѣсу. Такъ сѣрнобаріевая соль почти вполнѣ нерастворима, а кальціевая соль требуетъ для растворенія 400 частей воды; сѣрностронціевая соль по растворимости занимаетъ средину между солями кальція и барія.

Металлы этой группы не образуютъ летучихъ соединеній и теплоемкость ихъ не была опредѣлена: слѣдовательно, такъ какъ прямыхъ способовъ для опредѣленія атомнаго вѣса не имѣлось (ср. стр. 259), то возможно было придавать имъ атомные вѣса равные ихъ эквивалентнымъ вѣсамъ ($CaCl$, $Ca = 20$). Однако большое сходство соединеній ихъ, съ соединеніями магнія, а преимущественно изоморфизмъ ихъ говорили въ пользу двуатомности щелочноземельныхъ металловъ, а слѣдовательно и удвоенныхъ атомныхъ вѣсовъ. Эти заключенія въ послѣднее время подтверждены были для кальція опредѣленіемъ его теплоемкости.

Кальцій.

$Ca = 40$.

Кальцій принадлежитъ къ наиболѣе распространеннымъ на земной поверхности элементамъ. Въ видѣ угольной соли онъ составляетъ известнякъ, мѣлъ и мраморъ; въ видѣ сѣрной соли—гипсъ и алебастръ, образующіе значительныя залежи во всѣхъ наслоенныхъ формаціяхъ. Въ соединеніи съ кремневой кислотою кальцій входитъ въ составъ большей части кремнеземистыхъ горныхъ породъ; въ видѣ фтористой соли онъ образуетъ плавиковый

шпатъ, въ видѣ фосфорной соли фосфоритъ. Кромѣ того, онъ встрѣчается въ растеніяхъ и въ животныхъ, образуя преимущественно кости и скорлупы раковинъ.

Металлическій кальцій, получается электролизомъ сплавленнаго хлористаго кальція, или накаливаніемъ іодистаго кальція съ натріемъ, или хлористаго кальція съ натріемъ и цинкомъ. Хотя сродство кислорода къ кальцію слабѣе, чѣмъ къ щелочнымъ металламъ (K, Na), однако окись кальція (какъ и окиси стронція и барія) не возстановляется ни углемъ, ни желѣзомъ, ни натріемъ, что, вѣроятно, обусловливается тугоплавкостью и нелетучестью окиси кальція.

Кальцій есть желтый, блестящій и тягучій металлъ, который въ сухомъ воздухѣ довольно постояненъ, а во влажномъ скоро покрывается слоемъ гидрата кальція. Удѣльный вѣсъ его 1,55—1,6. При краснокалильномъ жарѣ онъ плавится и сгараетъ на воздухѣ ярко желтымъ свѣтомъ. Воду кальцій разлагаетъ довольно энергично, подобно натрію.

Окись кальція CaO получается накаливаніемъ азотной соли $Ca(NO_3)_2$. Въ техникѣ же она добывается обжиганіемъ известняка или мрамора $CaCO_3$ въ шахтенныхъ печахъ (*жженная известь*). Она представляетъ бѣлую или сѣроватую аморфную массу, не способную сплавляться при самыхъ высокихъ температурахъ. При накаливаніи въ пламени гремучаго газа она выдѣляетъ ярко бѣлый свѣтъ (Друммондовъ свѣтъ). На воздухѣ она притягиваетъ влагу и угольный ангидридъ и превращается въ угольную соль. Съ водою она соединяется съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла—она *гасится*, распадаясь въ бѣлый порошокъ гидрата кальція $Ca(OH)_2$.

Когда известнякъ не чистъ, а содержитъ много постороннихъ подмѣсей, особенно глину и магнезію, то получаемая изъ него обжиганіемъ известь гасится довольно трудно и называется *тощею*, въ различіе отъ чистой извести, называемой *жирною*, которая съ водою легко распадается въ порошокъ.

Гидратъ кальція $Ca(OH)_2$ *гашеная* или *ѣдкая известь*, представляетъ бѣлый, рыхлый порошокъ, который съ водою даетъ тѣстообразную массу, называемую *известкою*.

Размѣшанный въ большомъ количествѣ воды, онъ составляетъ *известковое молоко*. Въ холодной водѣ онъ весьма трудно растворяется (1 ч. въ 760 ч. воды), а еще труднѣе въ горячей водѣ, такъ что насыщенный на холоду растворъ мутится при нагрѣваніи. Растворъ имѣетъ сильно щелочную реакцію и вообще всѣ свойства щелочи. На воздухѣ гидратъ притягиваетъ угольный ангидридъ и образуетъ угольную соль. При краснокалильномъ жарѣ гидратъ распадается на окись кальція и воду.

Гашеная известь употребляется для приготовленія *воздушнаго цемента*, который представляетъ смѣсь извести съ водою и пескомъ. На воздухѣ такое тѣсто затвердѣваетъ вслѣдствіе того, что известь, притягивая угольный ангидридъ, образуетъ угольную соль, а часть ея соединяется съ кремнеземомъ песка и образуетъ силикаты; чѣмъ старѣе цементъ, тѣмъ онъ тверже и крѣпче. Известь входитъ въ составъ *гидравлическихъ цементовъ*. Они получаются накаливаніемъ смѣси извести (или мѣла) съ глиною (около 15%) и кремнеземомъ. Прокаленная масса, размѣшанная съ водою, быстро затвердѣваетъ. Нѣкоторые известняки, содержащіе до 20% глины, при обжиганіи прямо даютъ массу, твердѣющую подъ водою. Составъ гидравлическихъ цементовъ бываетъ различенъ; а поэтому и процессъ отвердѣванія, состоящій главнымъ образомъ въ образованіи сложныхъ силикатовъ, не одинаковъ и не вполнѣ еще разъясненъ.

Перекись кальція CaO_2, соединенная съ водою, осаждается въ видѣ кристаллическихъ чешуекъ, если къ раствору перекиси барія въ разведенной соляной кислотѣ (содержащему поэтому перекись водорода) прилить известковой воды; она весьма непостоянна.

Галоидныя соли кальція получаются насыщеніемъ ѣдкой извести или ея угольной соли галоидно-водородными кислотами. Онѣ образуются также прямымъ соединеніемъ составныхъ частей; кальцій горитъ въ парахъ хлора, брома и іода. Въ техникѣ хлористый кальцій добывается какъ побочный продуктъ при приготовленіи амміака.

Хлористый кальцій $CaCl_2$ кристаллизуется изъ воднаго раствора съ $6H_2O$, большими прозрачными шестигранными призмами. Въ разрѣженномъ пространствѣ онъ теряетъ $4H_2O$, а остальныя двѣ частицы воды отдаетъ только выше 200°. Сухая соль плавится при краснокалильномъ жарѣ и застываетъ въ кристаллическую массу, которая жадно поглощаетъ влагу и поэтому употребляется для высушиванія газовъ. Сухая соль поглощаетъ также амміакъ, образуя съ нимъ соединеніе $CaCl_2 8NH_3$. Кристаллическая водная соль растворяется въ водѣ съ сильнымъ пониженіемъ температуры; при смѣшеніи ея со снѣгомъ пониженіе доходитъ до —48°. Будучи сплавлена на воздухѣ, сухая соль разлагается на окись кальція и хлороводородъ. Бромистый и іодистый кальцій вполнѣ сходны съ хлористой солью.

Фтористый кальцій $CaFl_2$ или **плавиковый шпатъ** встрѣчается въ природѣ большими кубами или октаэдрами, или сплошными массами, часто окрашенными посторонними примѣсями. Въ маломъ количествѣ онъ заключается въ золѣ растеній, въ костяхъ и особенно въ эмали зубовъ. Онъ осаждается въ видѣ студенистаго осадка, если къ раствору солей кальція прибавить фтористый натрій.

Фтористый кальцій вполнѣ нерастворимъ въ водѣ и разлагается только крѣпкими кислотами. При красно-калильномъ жарѣ, онъ плавится безъ разложенія; вслѣдствіе такой легкоплавкости онъ часто употребляется для выплавки рудъ. Онъ въ высокой степени показываетъ явленіе фосфоресценціи; пролежавъ на солнечномъ свѣтѣ онъ долго свѣтится въ темнотѣ.

Хлорноватисто-кальціевая соль $Ca(ClO)_2$ въ чистомъ состояніи неизвѣстна. Употребляемая въ техникѣ **бѣлильная** или **хлорная известь**, получаемая дѣйствіемъ хлора на гашеную известь при средней температурѣ, содержитъ вѣроятно, какъ дѣйствующую составную часть хлорноватистую соль кальція. Если допустить, что хлоръ дѣйствуетъ на гидратъ кальція подобно тому какъ на гидратъ калія или натрія (стр. 284), то реакцію можно выразить уравненіемъ:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Тогда бѣлильную известь слѣдовало бы разсматривать какъ смѣсь хлорноватистокальціевой соли съ хлористымъ кальціемъ и водою. Соотвѣтственно данному уравненію вполнѣ насыщенная хлоромъ бѣлильная известь должна бы содержать 48,9% хлора,—чего однако никогда не бываетъ, такъ какъ часть гидрата кальція остается неизмѣненною; если бѣлильную известь обработывать водою, то хлорноватистая соль и хлористый кальцій растворяются, а въ остаткѣ получается почти весь гидратъ кальція.

По новымъ изслѣдованіямъ дѣйствующая составная часть бѣлильной извести есть основная хлорноватистая соль кальція

$$Ca\begin{matrix} OCl \\ OH \end{matrix}$$

а дѣйствіе хлора на гидратъ кальція происходитъ по уравненію:

$$3Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2CaO_2ClH + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Тогда вполнѣ насыщенная бѣлильная известь можетъ содержать не больше 39% хлора — что дѣйствительно такъ и бываетъ. Образованіе гидрата кальція при дѣйствіи воды объясняется распаденіемъ основной соли:

$$2CaO_2ClH = Ca(OCl)_2 + Ca(OH)_2.$$

Бѣлильная известь представляетъ бѣлый сухой порошокъ съ запахомъ хлорноватистой кислоты. Разведенныя соляная и сѣрная кислоты выдѣляютъ изъ нея хлоръ, а именно вдвое больше, чѣмъ заключается въ хлорноватистой соли:

$$Ca(ClO)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2Cl_2.$$

При дѣйствіи сѣрной кислоты она предварительно освобождаетъ изъ хлористаго кальція (примѣшаннаго къ бѣлильной извести) хлороводородъ. На этомъ основывается употребленіе бѣлильной извести для бѣленія тканей и какъ дезинфекціонное средство. Угольный ангидридъ воздуха освобождаетъ изъ нея хлорноватистую кислоту. Количество, выдѣляемаго кислотами хлора называется *дѣйствующимъ хлоромъ*; въ хорошей бѣлильной извести его должно заключаться не менѣе 25%.

При лежаніи на воздухѣ бѣлильная известь разлагается на хлористый кальцій и кислородъ; такое разложеніе, при дѣйствіи солнечнаго свѣта, происходитъ иногда со взрывомъ, — поэтому слѣдуетъ сохранять бѣлильную известь въ прохладномъ и темномъ мѣстѣ, въ сосудахъ не вполнѣ закрытыхъ.

При кипяченіи воднаго раствора, хлорноватистый кальцій разлагается на хлорновато-кальціевую соль и на хлористый кальцій:

$$3Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2CaCl_2.$$

На этой реакціи основано техническое добываніе хлорновато - каліевой соли (бертолетовой соли); хлорновато-кальціевую соль обмѣннымъ разложеніемъ съ хлористымъ каліемъ превращаютъ въ хлорновато-каліевую соль.

Если къ водному раствору бѣлильной извести прибавить небольшое количество окиси кобальта (или какой нибудь соли кобальта) и кипятить, то выдѣляется равномѣрная струя кислорода; — это есть весьма выгодный способъ техническаго добыванія кислорода. Подобно окиси кобальта дѣйствуютъ и другіе окислы, к. т. марганца, мѣди, желѣза. Реакція, происходящая здѣсь, вполнѣ аналогична разложенію перекиси водорода разными непостоянными металлическими окислами (срав. стр. 84); непрочно связанныя въ перекисяхъ и въ хлорной извести атомы кислорода соединяются между собою и даютъ свободный кислородъ:

$$Ca(ClO)_2 + \underset{\text{Окись кобальта.}}{2Co_2O_3} = CaCl_2 + \underset{\text{Закись кобальта.}}{4CoO} + 2O_2.$$

Образовавшаяся закись кобальта, избыткомъ бѣлильной извести, снова окисляется въ окись, которая дѣйствуетъ на новое количество бѣлильной извести.

Сѣрнокальціевая соль $CaSO_4$ весьма распространена въ природѣ. Въ безводномъ состояніи она образуетъ минералъ *ангидридъ*, кристаллизующійся въ формахъ ромбической системы. Съ $2H_2O$ она образуетъ, *гипсъ*, являющійся часто въ большихъ прозрачныхъ одноклиномѣрныхъ кристаллахъ; въ мелко зерненомъ сложеніи онъ составляетъ *алебастръ, гипсовый камень и селенитъ*. Гидратъ $CaSO_4 + 2H_2O$ осаждается также въ видѣ мелкаго кристаллическаго порошка, если къ раствору солей кальція прибавить сѣрной кислоты.

Сѣрно-кальціевая соль трудно растворяется въ водѣ (въ 400 частяхъ при средней температурѣ). При накаливаніи гипса до 200° онъ отдаетъ всю воду и превращается въ

бѣлый аморфный порошокъ (*обожженный гипсъ*), называемый также алебастромъ, который, будучи смѣшанъ съ водою, быстро затвѣрдѣваетъ въ сплошную массу, вслѣдствіе обратнаго образованія водной соли $CaSO_4 + 2H_2O$. На этихъ реакціяхъ основано употребленіе гипса для штукатурки и отливки алебастровыхъ фигуръ. Когда гипсъ былъ слишкомъ сильно накаленъ (переженный гипсъ), то онъ не способенъ затвердѣвать съ водою; подобно ему содержится и самородный ангидридъ. Размѣшанный въ растворѣ клея, обожженный гипсъ затвердѣваетъ въ мраморновидную массу, употребляемую для покрытія стѣнъ.

Азотно-кальціевая соль $Ca(NO_3)_2$ образуется при гніеніи азотистыхъ веществъ въ присутствіи извести и часто вывѣтривается на сырыхъ стѣнахъ, въ хлѣвахъ. Разлагая ее поташомъ, получаютъ каліевую селитру (ср. стр. 286). Она кристаллизуется изъ воднаго раствора въ одноклиномѣрныхъ кристаллахъ съ $4H_2O$; безводная соль расплывается на воздухѣ.

Соли фосфорной кислоты. *Средняя* или *трикальціевая соль* $Ca_3(PO_4)_2$ встрѣчается почти во всѣхъ горныхъ породахъ, хотя небольшими количествами. Въ соединеніи съ фосфористымъ кальціемъ она образуетъ *апатиты*, которые кристаллизуются въ формахъ гексагональной системы. Въ аморфномъ состояніи, въ смѣси съ другими веществами, она образуетъ *фосфориты* и *остеолиты*, встрѣчающіеся громадными залежами въ Испаніи, Франціи и въ Россіи—въ Курской и Орловской губерніяхъ. Вывѣтриваніемъ этихъ минеральныхъ породъ фосфорная известь переходитъ въ почву, а изъ нее она принимается растеніями. Въ растеніяхъ фосфорная соль главнымъ образомъ накопляется въ злаковыхъ зернахъ и въ сѣменахъ. Въ животныхъ она образуетъ главную составную часть костей, заключающихъ въ обожженномъ состояніи около 85% этой соли. Фосфорно-кальціевая соль вполнѣ нерастворима въ водѣ и получается въ видѣ аморфнаго студенистаго осадка, если къ раствору солей кальція прибавить фосфорно-натріевой соли (Na_2HPO_4) и амміаку; высушенный осадокъ представляетъ бѣлую аморфную землистую массу. Въ кислотахъ, даже въ уксусной, фосфорно-кальціевая соль легко растворяется.

Вторичная соль $CaHPO_4 + 2H_2O$ встрѣчается иногда въ гуано, въ видѣ мелкихъ блестящихъ призмъ, и осаждается изъ растворовъ солей кальція дѣйствіемъ подкисленнаго уксусной кислотой раствора фосфорно-дву-натріевой соли (Na_2HPO_4). Она нерастворима въ водѣ. При накаливаніи переходитъ въ пирофосфорную соль $Ca_2P_2O_7$.

Первичная соль $Ca(H_2PO_4)_2$ образуется при дѣйствіи сѣрной или соляной кислоты на предъидущія двѣ соли. Она расплывается на воздухѣ и легко растворяется въ водѣ. Накаленная до 200°, она разлагается на пирофосфорную соль, мета-фосфорную кислоту и воду:

$$2Ca(H_2PO_4)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2HPO_3 + 3H_2O.$$

А при накаливаніи этой смѣси съ углемъ метафосфорная кислота даетъ фосфоръ; на этомъ основывается техническое добываніе фосфора изъ фосфорно-кальціевой соли (стр. 118).

Фосфорно-кальціевая соль входитъ въ составъ всѣхъ растеній. Поэтому присутствіе ея въ почвахъ есть необходимое условіе плодородія ихъ. При недостаткѣ ея, почву удобряютъ костяной или фосфористой мукою. Въ этихъ веществахъ заключается средняя фосфорно-кальціевая соль, которая вслѣдствіе нерастворимости ея въ водѣ трудно принимается растеніями. Поэтому часто употребляютъ растворимую кислую соль, получаемую дѣйствіемъ сѣрной кислоты на кости и фосфориты; такая масса носитъ названіе *суперфосфата*

Углекальціевая соль $CaCO_3$ весьма распространена въ природѣ. Она кристаллизуется въ двухъ кристаллографическихъ системахъ. Въ видѣ гексагональныхъ ромбоэдровъ она составляетъ *известковый шпатъ*, съ удѣльнымъ вѣсомъ 2,7; *исландскій шпатъ*, употребляемый для оптическихъ цѣлей, есть совершенно чистый, прозрачный видъ шпата. Кристаллизуясь въ ромбическихъ призмахъ, она составляетъ *аррагонитъ*, съ уд. вѣсомъ 3,0. Въ видѣ простаго *известняка*, имѣющаго аморфное или неясно-кристаллическое сложеніе, часто въ смѣси съ другими соединеніями, какъ то съ глиною, — углекальціевая соль образуетъ цѣлые горные хребты. *Доломитъ*, также образующій цѣлые пласты, есть соединеніе углекальціевой

соли съ угле-магніевою. Въ мелкозернистомъ кристаллическомъ видѣ она называется *мраморомъ*. *Мѣлъ* есть весьма чистая углекальціевая соль аморфнаго строенія, и состоитъ изъ микроскопическихъ скорлупъ допотопныхъ раковинъ.

Затѣмъ, углекальціевая соль встрѣчается постоянно во всѣхъ растеніяхъ и животныхъ; яичная скорлупа, раковины, кораллы, жемчугъ, главнымъ образомъ состоитъ изъ углекальціевой соли.

Если къ раствору солей кальція прибавить углещелочной соли, то получается бѣлый аморфный порошкообразный осадокъ углекальціевой соли, который въ скоромъ времени дѣлается кристаллическимъ; въ горячемъ растворѣ осадокъ обыкновенно принимаетъ форму аррагонита, а въ холодномъ—форму известковаго шпата.

Въ чистой водѣ углекальціевая соль нерастворима, но она растворяется нѣсколько въ водѣ, содержащей угольный ангидридъ. Вслѣдствіе этого углекальціевая соль заключается во всѣхъ природныхъ водахъ. При стояніи такихъ растворовъ на воздухѣ, а еще легче при кипяченіи, угольный ангидридъ улетучивается и осаждается нерастворимая углекальціевая соль. Этой реакціею объясняется образованіе накипнаго камня, сталактитовъ, туффовъ и многихъ окаменѣлостей.

Кислотами углекальціевая соль разлагается съ шипѣніемъ, выдѣляя угольный ангидридъ. Накаленная до красна, она разлагается на CO_2 и CaO.

Кремне-кальціевая соль $CaSiO_3$ встрѣчается въ природѣ сплошными кристаллическими массами въ видѣ *волластонита* и входитъ въ составъ весьма многихъ природныхъ силикатовъ и техническаго силикатнаго продукта— стекла.

Стекло. Кремневыя соли щелочныхъ металловъ калія и натрія весьма легкоплавки и растворимы въ водѣ. Соли кальція же (и другихъ щелочноземельныхъ металловъ) большей частью весьма тугоплавки и кристаллизуются при застываніи. Сплавляя же смѣсь обоихъ силикатовъ, получаютъ аморфную прозрачную массу средней плавкости, весьма мало измѣняющуюся водою и кислотами—это есть стекло. Для полученія стекла смѣсь кварцоваго песку, соды или поташа и углекальціевой соли сплавляютъ въ муфельной печи. Вмѣсто угольныхъ солей калія и натрія часто берутъ также ихъ сѣрныя соли и уголь; уголь возстановляетъ сѣрныя соли въ сѣрнистые металлы, которые кремневымъ ангидридомъ превращаются въ кремневыя соли.

Различаютъ слѣдующіе сорты стекла:

Натровое стекло есть смѣсь силикатовъ натрія и кальція. Оно легкоплавко, и составляетъ обыкновенное бѣлое стекло.

Каліевое или *богемское стекло* вмѣсто натра содержитъ кали. Оно тугоплавко, хорошо противостоитъ дѣйствію химическихъ реактивовъ и поэтому употребляется для изготовленія химической посуды.

Хрустальное стекло и такъ называемый *флинтгласъ* вмѣсто извести содержитъ окись свинца. Такое стекло мягко, легкоплавко, имѣетъ большой показатель преломленія свѣта и отъ шлифовки принимаетъ яркій блескъ; оно поэтому употребляется для оптическихъ стеколъ и для роскошной стеклянной посуды. *Стразъ*, употребляемый для поддѣльныхъ драгоцѣнныхъ камней, содержитъ борный ангидридъ. Наконецъ непрозрачныя *эмали* суть свинцовыя стекла, содержащія нерастворимыя въ сплавленномъ стеклѣ подмѣси, к. т. окись олова и фосфорно-кальціевую соль.

Обыкновенное оконное или бутылочное стекло получается изъ сырыхъ нечистыхъ матеріаловъ и часто окрашено въ зеленый цвѣтъ отъ закиси желѣза. Такое зеленое окрашиваніе можно уничтожить прибавленіемъ къ сплавляемой смѣси перекиси марганца. Послѣдняя окисляетъ часть закиси желѣза, силикатъ которой слабо желтаго цвѣта; тогда желтый и зеленый цвѣтъ почти уничтожаются. Окрашенныя стекла заключаютъ окрашенные металлическіе окислы; окись хрома и мѣди окрашиваетъ стекло въ зеленый цвѣтъ, окись кобальта въ синій, закись мѣди въ ярко-красный и т. д.

Сѣрнистыя соединенія кальція вполнѣ сходны съ соединеніями щелочныхъ металловъ. Сѣрнистый кальцій CaS, получаемый прокаливаніемъ сѣрнокальціевой соли съ углемъ, представляетъ желтоватую массу. Съ водою онъ образуетъ *сѣроводородистый кальцій* $Ca(SH)_2$. Если прокалить окись кальція съ сѣрою, то получается сѣрожелтая масса, называемая известковой *сѣрной печенью*; она содержитъ *многосѣрнистыя соединенія кальція*, растворимыя въ водѣ. Подобный темножелтый растворъ получается кипяченіемъ гашенной извести съ сѣрою. Кислоты выдѣляютъ изъ этихъ растворовъ сѣроводородъ и сѣру, въ видѣ весьма тонкаго, почти бѣлаго, порошка, называемаго сѣрнымъ цвѣтомъ. Если же, обратно, желтый растворъ приливать къ избытку кислоты, то выдѣляется многосѣрнистый водородъ (ср. стр. 94).

Стронцій.

Sr=87, 2.

Стронцій встрѣчается въ природѣ довольно рѣдко, въ видѣ угольной соли—*стронціанита*, и въ видѣ сѣрной соли—*целестина*. Соединенія стронція вполнѣ сходны съ соединеніями кальція.

Металлическій стронцій полученъ разложеніемъ хлористаго стронція гальваническимъ токомъ. Это есть латунно-желтый металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 2,5. На воздухѣ онъ окисляется и сгараетъ при накаливаніи яркимъ пламенемъ. Воду онъ разлагаетъ при обыкновенной температурѣ.

Изъ соедйненій стронція упомянемъ:

Окись стронція SrO получается накаливаніемъ азотной соли. Съ водою соединяется съ сильнымъ нагрѣваніемъ, образуя *гидратъ стронція* $Sr(OH)_2$, который въ водѣ легче растворяется, чѣмъ гидратъ кальція. Изъ воды онъ кристаллизуется съ $8H_2O$. При накаливаніи разлагается на SrO иH_2O, но труднѣе гидрата кальція.

Хлористый стронцій $SrCl_2 + 6H_2O$ расплывается на воздухѣ, легко растворяется въ водѣ и нѣсколько въ спиртѣ.

Сѣрно-стронціевая соль $SrSO_4$ (стронціанитъ) нерастворима въ водѣ.

Азотно-стронціевая соль $Sr(NO_3)_2$, получаемая раствореніемъ угольной соли въ азотной кислотѣ, легко растворима въ водѣ. Она кристаллизуется изъ теплыхъ растворовъ въ безводныхъ октаэдрахъ, а изъ холодныхъ растворовъ въ одноклиномѣрныхъ призмахъ съ $4H_2O$. Сообщая горящимъ тѣламъ ярко красное окрашиваніе, она употребляется для фейерверковъ.

Угле-стронціевая соль $SrCO_3$ осаждается изъ растворимыхъ солей стронція углещелочными солями, въ видѣ аморфнаго порошка, нерастворимаго въ водѣ. При накаливаніи она разлагается на SrO и CO_2, но труднѣе угле-кальціевой соли.

Барій,

Ba = 136,8

Барій встрѣчается въ природѣ значительными массами, въ видѣ сѣрной соли—*тяжелаго шпата*, и угольной соли—*витерита*. Всѣ соединенія барія отличаются большимъ удѣльнымъ вѣсомъ, откуда и названіе барія. По общему характеру барій болѣе основной щелочной металлъ, чѣмъ стронцій и кальцій.

Соединенія барія получаются или изъ угольной соли, растворяя ее въ кислотахъ, или изъ сѣрной соли. Такъ какъ послѣдняя соль почти нерастворима во всѣхъ кислотахъ, то для полученія изъ нея производныхъ, ее предварительно превращаютъ въ сѣрнистый барій. Для этого сѣрную соль смѣшиваютъ съ углемъ и сильно накаливаютъ; тогда сѣрная соль, возстановляется въ сѣрнистый барій, который растворимъ въ водѣ и легко реагируетъ съ кислотами.

Металлическій барій впервые полученъ разложеніемъ сплавленнаго хлористаго барія гальваническимъ токомъ. Удобнѣе онъ получается слѣдующимъ способомъ. Въ насыщенный горячій растворъ хлористаго барія бросаютъ амальгаму натрія; натрій вытѣсняетъ барій и образуется баріевая амальгама. Полученную жидкую амальгаму мѣсятъ въ водѣ для отдѣленія избытка натрія, и накаливаютъ ее въ струѣ водорода до удаленія всей ртути. Свѣтложелтый металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 3, 6. Плавится при краснокалильномъ жарѣ, но не возгоняется. На воздухѣ быстро окисляется и разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ.

Окись барія BaO получается накаливаніемъ азотно-баріевой соли. Углебаріевая соль разлагается только при весьма высокой температурѣ и то не вполнѣ. Окись барія есть сѣроватая аморфная масса, съ уд. вѣсомъ 4, 0; плавится въ пламени гремучаго газа. Съ водою сильно нагрѣвается и образуетъ гидратъ барія.

Гидратъ барія $Ba(OH)_2$ или ѣдкій баритъ, осаждается

также изъ крѣпкихъ растворовъ солей барія ѣдкимъ кали и натромъ. Кристаллизуется изъ воды большими четырехсторонними призмами съ $8H_2O$. Одна часть ѣдкаго барита растворяется въ 20 ч. воды при обыкновенной температурѣ и въ 3 ч. при 100°. Растворъ называемый *баритовой водою*, имѣетъ сильно щелочную реакцію и всѣ свойства щелочи; на воздухѣ онъ поглощаетъ угольный ангидридъ и мутится вслѣдствіе образованія угле-баріевой соли. Гидратъ плавится при краснокалильномъ жарѣ безъ разложенія, и застываетъ въ кристаллическую массу.

Перекись барія BaO_2, получаемая накаливаніемъ окиси барія въ струѣ воздуха или кислорода, нечиста и содержитъ окись барія. Для очищенія, ее растираютъ въ водѣ и пересыщаютъ весьма разведенной соляной кислотою. Къ полученному раствору, содержащему хлористый барій и перекись водорода, приливаютъ избытокъ баритовой воды. Тогда осаждается соединеніе перекиси барія съ водою $BaO_2 + H_2O$, въ видѣ блестящихъ чешуекъ, которыя легко отдаютъ воду. Такая перекись представляетъ бѣлый порошокъ, а получаемая накаливаніемъ, сѣрую твердую массу.

Въ разведенныхъ кислотахъ перекись растворяется, образуя перекись водорода. Крѣпкая сѣрная кислота выдѣляетъ изъ нея кислородъ, богатый озономъ. При сильномъ накаливаніи (выше 400°) перекись разлагается на кислородъ и окись барія.

Хлористый барій $BaCl_2$ кристаллизуется изъ воднаго раствора съ 2-мя частицами воды большими ромбическими таблицами, которыя на воздухѣ не измѣняются. Онъ легко растворяется въ водѣ и ядовитъ, какъ всѣ растворимыя баріевыя соли.

Азотно-баріевая соль $Ba(NO_3)_2$ кристаллизуется въ видѣ блестящихъ правильныхъ октаэдровъ, которые растворяются въ 12 ч. холодной и въ 2 ч. горячей воды. Она употребляется для фейерверковъ для зеленыхъ огней.

Сѣрно-баріевая соль $BaSO_4$ встрѣчается въ природѣ въ ромбическихъ призмахъ, въ видѣ *тяжелаго шпата*, съ удѣльнымъ вѣсомъ 4,6. Искуственнымъ путемъ ее получаютъ, осаждая растворимыя соли барія сѣрной кислотою, въ видѣ тонкаго бѣлаго, порошка, нерастворимаго

въ водѣ и кислотахъ. Такая осажденная сѣрнобаріевая соль, неизмѣняющаяся на воздухѣ, употребляется вмѣсто свинцовыхъ бѣлилъ, какъ бѣлая краска, подъ названіемъ *постоянныхъ бѣлилъ* (blanc fixe).

Угле-баріевая соль $BaCO_3$ встрѣчается въ видѣ блестящихъ ромбическихъ кристалловъ (витеритъ) и осаждается углещелочными солями изъ растворовъ баріевыхъ солей, въ видѣ мелкаго бѣлаго порошка. При бѣлокалильномъ жарѣ она плавится, отдавая угольный ангидридъ.

Реакціи солей щелочно-земельныхъ металловъ. Угольныя и фосфорныя соли щелочно-земельныхъ металловъ нерастворимы въ водѣ; поэтому онѣ осаждаются изъ среднихъ растворовъ растворимыхъ солей, дѣйствіемъ щелочныхъ солей угольной и фосфорной кислотъ. Сѣрныя соли ихъ нерастворимы даже въ кислотахъ (только сѣрнокальціевая соль нѣсколько растворяется) и осаждаются, слѣдовательно, растворимыми сѣрными солями или сѣрной кислотою изъ кислыхъ растворовъ. Гидраты ихъ осаждаются ѣдкими щелочами только изъ крѣпкихъ растворовъ. Кремнефтористо-водородная кислота осаждаетъ только баріевую соль, въ видѣ соединенія $BaSiFl_6$. Внесенныя въ несвѣтящее пламя, летучія кальціевыя соединенія окрашиваютъ его въ красно-желтый цвѣтъ, летучія стронціевыя соединенія въ ярко-красный, а соли барія въ зеленый цвѣтъ.

Этимъ окрашиваніямъ соотвѣтствуютъ и спектры пламени. Спектръ кальція показываетъ нѣсколько желтыхъ и оранжевыхъ, а кромѣ ихъ, еще одну зеленую и фіолетовую линіи (сравн. таблицу спектровъ). Спектръ барія состоитъ изъ нѣсколькихъ желтыхъ, оранжевыхъ и зеленыхъ линій, между которыми особенно выдается одна ярко-зеленая линія. Спектръ стронція, кромѣ нѣсколькихъ красныхъ линій, представляетъ еще двѣ характерныя линіи: одну оранжевую и одну синюю.

---

2. Металлы магніевой группы.

Be = 9,3 Mg = 24. Zn = 65. Cd = 111,6

Къ этой группѣ причисляютъ обыкновенно бериллій, магній, цинкъ и кадмій. Однако эти элементы не представляютъ полной аналогіи, какъ это и выражается въ періодической системѣ (ср. стр. 347). Болѣе всѣхъ рознится бериллій, который приближается къ алюминію, а магній сходенъ не только съ цинкомъ и кадміемъ, но и съ Ca, Sr и Ba. Сходство съ послѣдними проявляется въ его основности, а съ первыми преимущественно въ изоморфизмѣ соединеній.

Бериллій и магній стоятъ къ кальцію, стронцію и барію приблизительно въ такомъ же отношеніи, какъ натрій и литій къ элементамъ группы калія. Щелочной характеръ щелочно-земельныхъ металловъ, ослабляющійся послѣдовательно отъ барія къ кальцію, еще болѣе вполнѣ изчезаетъ у магнія и бериллія, обладающими наименьшими атомными вѣсами. Металлическіе магній и бериллій разлагаютъ воду только при кипяченіи. Окиси и гидраты ихъ нерастворимы въ водѣ и не имѣютъ щелочныхъ свойствъ, но вполнѣ насыщаютъ кислоты; гидраты ихъ при слабомъ накаливаніи разлагаются на окиси и воду. Угольныя соли ихъ весьма непостоянны, какъ и хлористыя соли, которыя при высушиваніи разлагаются частью на окиси и хлороводородную кислоту. Еще рѣзче различаются магній и бериллій отъ щелочноземельныхъ металловъ растворимостью сѣрныхъ солей.

Эти характерныя свойства магнія и берилллія вполнѣ сохраняются при цинкѣ и кадміи. Эти два металла также только трудно разлагаютъ воду; гидраты ихъ нерастворимы въ водѣ, угольная и хлористыя соли ихъ легко разлагаются, а сѣрныя соли легко растворимы въ водѣ. Сходство проявляется также въ изоморфизмѣ, т. е. въ сходствѣ кристаллографическихъ формъ, многихъ ихъ соединеній. Такъ напр. сѣрныя соли магнія и цинка кри-

сталлизуются съ $7H_2O$ въ совершенно одинаковыхъ формахъ и образуютъ изоморфныя смѣси.

Различіе между магніемъ съ одной стороны и цинкомъ и кадміемъ съ другой, выражается главнымъ образомъ въ ихъ удѣльныхъ вѣсахъ. Между тѣмъ какъ бериллій и магній имѣютъ низкіе удѣльные вѣса (Be—2,1, Mg—1,75), цинкъ и кадмій принадлежатъ къ такъ называемымъ тяжелымъ металламъ (стр. 255), уд. вѣсъ цинка = 7,1, а кадмія = 8,6.

Различіемъ въ удѣльныхъ вѣсахъ опредѣляется и различіе по химическому содержанію. Легкіе металлы (щелочные и щелочно-земельные) образуютъ сѣрнистыя соединенія, растворимыя въ водѣ и довольно непостоянныя, между тѣмъ какъ сѣрнистыя соединенія тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ, а многіе также и въ кислотахъ; сѣроводородистыя соединенія ихъ, подобно гидратамъ или не существуютъ, или весьма непостоянны. Въ этомъ отношеніи магній и бериллій содержатся какъ щелочные и щелочно-земельные металлы; цинкъ же и кадмій осаждаются изъ растворовъ солей ихъ сѣроводородомъ или сѣрнистыми щелочами, въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ. Далѣе, окислы легкихъ металловъ весьма постоянны; они возстановляются углемъ въ такомъ только случаѣ, когда они легкоплавки, к. т. окись натрія и калія. Окислы же тяжелыхъ металловъ при накаливаніи съ углемъ легко возстановляются въ металлы. Соотвѣтственно этому, окись магнія и бериллія не измѣняется при накаливаніи съ углемъ, цинкъ же и кадмій легко возстановляются.

Магній.

Mg = 24.

Магній весьма распространенъ въ природѣ и почти всегда сопровождаетъ кальцій. Чистая угольная соль его составляетъ минералъ *магнезитъ*. *Доломитъ*, образующій цѣлые горные хребты, есть изоморфная смѣсь угольныхъ

солей кальція и магнія. Почти всѣ силикаты въ большемъ или меньшемъ количествѣ содержатъ магній. Растворимыя соли магнія встрѣчаются почти во всѣхъ природныхъ водахъ.

Металлическій магній можетъ быть полученъ электролизомъ хлористаго магнія или дѣйствіемъ на эту соль металлическаго натрія. Технически онъ добывается накаливаніемъ двойной соли хлористаго магнія и хлористаго натрія съ металлическимъ натріемъ:

$$MgCl_2.NaCl + 2Na = 3NaCl + Mg.$$

Плавъ выщелачиваютъ водою, а оставшійся магній очищаютъ перегонкою.

Магній представляетъ серебристо бѣлый металлъ съ сильнымъ блескомъ; удѣльный вѣсъ его 1,75. Онъ плавится при темно-красномъ жарѣ, закипаетъ при красно-калильномъ жарѣ и перегоняется. Онъ ковокъ и тягучъ и можетъ быть вытянутъ, въ нагрѣтомъ состояніи, въ проволоку и ленты. При обыкновенной температурѣ онъ не окисляется на воздухѣ. Накаленный онъ горитъ на воздухѣ бѣлымъ, чрезвычайно яркимъ свѣтомъ, который обусловливается накаливаніемъ частичекъ образовавшейся нелетучей окиси магнія. Свѣтъ магнія весьма богатъ химическими дѣйствующими лучами и поэтому примѣняется для снимания фотографическихъ изображеній. Вмѣсто чистаго магнія обыкновенно употребляютъ сплавъ магнія съ цинкомъ. Вода разлагается магніемъ только при кипяченіи и то весьма медленно. Разведенныя кислоты растворяютъ его весьма легко; ѣдкими щелочами онъ неизмѣняется.

Окись магнія MgO или **магнезія** образуется при горѣніи магнія и получается обыкновенно накаливаніемъ гидрата или угольной соли магнія (Magnesia usta). Это есть бѣлый аморфный, весьма объемистый порошокъ, употребляемый въ медицинѣ. Не сильно прокаленная окись соединяется съ водою съ слабымъ выдѣленіемъ тепла и образуетъ гидратъ.

Гидратъ магнія $Mg(OH)_2$ осаждается ѣдкими щелочами изъ растворимыхъ солей магнія въ видѣ студенистаго осадка, который при высушиваніи (при 100°) превращается въ бѣлый аморфный порошокъ. Онъ почти нерастворимъ въ водѣ и ѣдкихъ щелочахъ, однако окрашиваетъ красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ; въ растворѣ нашатыря онъ легко растворяется. На воздухѣ притягиваетъ угольный ангидридъ; при слабомъ накаливаніи разлагается на окись и воду.

Хлористый магній $MgCl_2$ заключается въ морской водѣ и въ многихъ минеральныхъ водахъ. Его получаютъ, растворяя угольную соль или окись магнія въ соляной кислотѣ. Онъ кристаллизуется съ $6H_2O$, подобно хлористому кальцію, съ которымъ онъ изоморфенъ; на воздухѣ расплывается. Нагрѣваніемъ гидрата нельзя получить хлористый магній въ сухомъ состояніи, такъ какъ онъ при этомъ разлагается на окись магнія и хлороводородъ:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Подобнымъ образомъ содержатся хлористыя соединенія берииллія, цинка и нѣкоторыхъ другихъ металловъ. Для полученія безводнаго хлористаго магнія, къ раствору его прибавляютъ хлористый аммоній. Тогда образуется двойная соль хлористаго магнія и хлористаго аммонія: $MgCl_2.NH_4Cl + 6H_2O$, которая при нагрѣваніи сначала отдаетъ кристаллизаціонную воду; около 460° отдѣляется хлористый аммоній и остается безводный хлористый магній, который употребляется для полученія металлическаго магнія. Хлористый магній плавится и улетучивается при красномъ каленіи; на воздухѣ онъ расплывается.

Подобныя двойныя соли, какъ съ нашатыремъ, хлористый магній образуетъ также съ хлористымъ каліемъ и кальціемъ. *Каліевая соль* $MgCl_2.KCl + 6H_2O$ встрѣчается значительными залежами въ Стасфуртѣ, въ видѣ минерала *карналита*.

Сѣрномагніевая соль $MgSO_4$, такъ называемая *горькая* или *англійская соль*, встрѣчается въ морской водѣ и въ нѣкоторыхъ минеральныхъ водахъ. Въ болѣе или менѣе водномъ состояніи, въ видѣ минерала *кизерита*, она образуетъ значительныя залежи въ Перу и въ Стасфуртѣ.

Она кристаллизуется изъ воды, съ 7 частицами воды, четырехсторонными ромбическими призмами и легко растворяется въ водѣ (въ 2 ч. воды при 0°). Она имѣетъ горько-соленый вкусъ и употребляется какъ слабительное. Изъ раствора, нагрѣтаго до 70°, выдѣляются кристаллы съ $6H_2O$; а при 0° кристаллизуется гидратъ $MgSO_4 + 12H_2O$. При нагрѣваніи до 150° эти гидраты отдаютъ кристаллизаціонную воду, за исключеніемъ одной частицы воды, которая выдѣляется только выше 200°. Одна частица воды поэтому болѣе крѣпко связана съ сѣрномагніевой солью въ соединеніи $MgSO_4 . H_2O$; такая вода называется *конституціонною водою.*

Сѣрномагніевая соль способна образовать съ сѣрными солями калія и аммонія двойныя соли, которыя кристаллизуются съ $6H_2O$ въ одноклиноэдрическихъ призмахъ:

$$MgSO_4 . K_2SO_2 + 6H_2O.$$

Совершенно какъ сѣрномагніевая соль содержатся и сѣрныя соли цинка и нѣкоторыхъ другихъ металловъ, к. т. закиси желѣза, кобальта и никкеля. Сѣрныя соли ихъ кристаллизуются съ $7H_2O$; онѣ изоморфны и крѣпко удерживаютъ одну частицу воды. Съ сѣрно-каліевой и сѣрно-аммоніевой солями онѣ также образуютъ двойныя соли, которыя кристаллизуются съ $6H_2O$ и изоморфны:

$$ZnSO_4 + 7H_2O \qquad ZnSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O$$
$$FeSO_4 + 7H_2O \qquad FeSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O.$$

Составъ этихъ двойныхъ солей можетъ быть объясненъ подобнымъ строеніемъ, какъ напр. строеніе двойной сѣрной соли калія и натрія, и другихъ солей многоосновныхъ кислотъ. Можно принимать, что въ данныхъ случаяхъ двуатомный металлъ связываетъ двѣ частицы сѣрной кислоты.

$$\begin{array}{l} SO_4 \begin{cases} K \\ \overset{II}{} \end{cases} \\ \qquad Mg + 6H_2O. \\ SO_4 \begin{cases} \\ K \end{cases} \end{array}$$

Соли фосфорной кислоты. *Средняя соль* $Mg_3(PO_4)_2$ сопровождаетъ часто среднюю фосфорно-каліевую соль въ костяхъ и въ золѣ растеній. *Вторичная соль* $MgHPO_4 + 7H_2O$ осаждается изъ растворовъ солей магнія дѣйствіемъ

фосфорно-натріевой соли (Na_2HPO_4), въ видѣ аморфнаго, трудно растворимаго въ водѣ, осадка. Въ присутствіи амміачныхъ солей выдѣляется вполнѣ нерастворимая *двойная соль* $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$. Эта соль встрѣчается въ гуано, образуется при гніеніи мочи и выдѣляется иногда въ мочевомъ пузырѣ въ видѣ мочевыхъ камней.

Соли мышьяковой кислоты вполнѣ сходны съ фосфорными солями. Двойная аммоніево-магніевая соль $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$ нерастворима въ водѣ.

Угле-магніевая соль $MgCO_3$ встрѣчается въ природѣ въ ромбоэдрахъ, въ видѣ *магнезита* или *магнезіеваго шпата*. Въ соединеніи съ углекальціевой солью она образуетъ *доломитъ*, который въ чистомъ состояніи имѣетъ формулу $CaCO_3 . MgCO_3$, но обыкновенно содержитъ избытокъ углекальціевой соли. Если къ водному раствору магніевой соли прибавить угленатріевой или каліевой соли, то часть угольнаго ангидрида освобождается и выдѣляется бѣлый осадокъ, состоящій изъ углемагніевой соли и гидрата магнія въ перемѣнныхъ отношеніяхъ. Высушенныхъ при 100° осадокъ, обыкновенно имѣетъ составъ $3MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4H_2O$ и представляетъ бѣлый весьма объемистый порошокъ, называемый въ практикѣ *бѣлой магнезіею* (Magnesia alba). Если бѣлую магнезію размѣшать въ водѣ и пропускать угольный ангидридъ, то она растворяется и при стояніи выдѣляются кристаллы средней соли $MgCO_3 + 3H_2O$, которая при кипяченіи съ водою разлагается и снова даетъ основную соль; самородный магнезитъ не претерпѣваетъ такого разложенія

Съ кремневымъ ангидридомъ магнезія образуетъ многіе силикаты, к. т. *оливинъ* (Mg_2SiO_4) *серпентинъ*, *талькъ*, *асбестъ* или *горный ленъ*, *морская пѣнка*. Еще разнообразнѣе смѣшанные силикаты магнія и кальція.

Реакціи солей магнія. Ѣдкія щелочи и амміакъ осаждаютъ изъ солей водную окись магнія. Углещелочныя соли (но не углеаммоніевая соль) осаждаютъ основную угле-магніевую соль. Осадки эти нерастворимы въ водѣ,

но растворяются въ растворахъ амміачныхъ солей. Поэтому въ присутствіи амміачныхъ солей, ни ѣдкія ни угольныя щелочи не производятъ осадковъ. Фосфорно-натріевая же соль осаждаетъ въ присутствіи амміачныхъ солей нерастворимую фосфорно-магніево-аммоніевую соль $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$.

Бериллій.

Be = 9,3.

Бериллій занимаетъ между металлами второй группы такое же положеніе, какъ литій между металлами первой группы; въ обоихъ металлахъ, обладающихъ низшимъ атомнымъ вѣсомъ, характерныя свойства группы значительно ослаблены, или же не успѣли еще установиться. Какъ литій по многимъ свойствамъ сходенъ съ магніемъ, точно также бериллій приближается къ алюминію. Подобно алюминію, бериллій почти не измѣняется отъ дѣйствія азотной кислоты, но растворяется легко съ выдѣленіемъ водорода при кипяченіи съ ѣдкими кали и натромъ. Окись бериллія, подобно окиси алюминія, растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ и сопровождается почти всегда послѣднею въ самородныхъ ея соединеніяхъ. Однако по совокупности свойствъ, преимущественно солей, бериллій гораздо ближе стоитъ въ магнію, чѣмъ къ алюминію.

Бериллій мало распространенъ въ природѣ; главный минералъ его *бериллъ*, силикатъ бериллія и алюминія, имѣетъ составъ $Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot 6SiO_2$. *Изумрудъ* и *смарагдъ* имѣютъ тотъ же самый составъ, но окрашены незначительной примѣсью окиси хрома въ зеленый цвѣтъ.

Металлическій бериллій, получаемый дѣйствіемъ натрія на хлористый бериллій, представляетъ сѣрый хрупкій металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,6. При обыкновенной температурѣ онъ не окисляется на воздухѣ. Будучи накаленъ, онъ загорается и горитъ ярко бѣлымъ свѣтомъ (подобно магнію). Воду онъ не разлагаетъ даже при кипяченіи. Въ разведенныхъ соляной и сѣрной кислотахъ и въ ѣдкихъ щелочахъ легко растворяется.

Хлористый бериллій $BeCl_2$ получается, подобно хлористому алюминію, накаливаніемъ смѣси окиси бериллія и угля въ струѣ хлора. Онъ легко возгоняется блестящими иглами, расплывающимися на воздухѣ. Изъ воднаго раствора онъ кристаллизуется съ $4H_2O$; при высушиваніи гидратъ содержится какъ хлористый магній.

Соли бериллія имѣютъ сладковатый вкусъ, вслѣдствіе чего бериллій названъ также **глиціемъ**. Амміакъ осаждаетъ изъ растворовъ солей **водную окись** $Be(OH)_2$, въ видѣ бѣлаго студенистаго осад-

ка, растворимаго въ ѣдкомъ кали и натрѣ; при кипяченіи щелочнаго раствора снова выдѣляется водная окись. При накаливаніи она разлагается на воду и **окись бериллія** BeO, представляющую бѣлый аморфный порошокъ; удѣльный вѣсъ ея 3,08.

Сѣрная соль $BeSO_4$ кристаллизуется изъ воды съ 4 и 7 частицами воды, изъ которыхъ одна частица весьма крѣпко удерживается солью. Изъ раствора смѣси сѣрныхъ солей магнія и бериллія кристаллизуется изоморфная смѣсь обѣихъ солей. **Двойная соль** $BeSO_4 \cdot K_2SO_4 + 3H_2O$ (подобно алюминіевымъ квасцамъ) довольно трудно растворима въ водѣ.

Цинкъ.

Zn = 65.

Самородныя соединенія тяжелыхъ металловъ, обладающія значительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ и часто металлическимъ блескомъ, встрѣчаются обыкновенно вкрапленными въ горныя породы въ видѣ жилъ, и называются *рудами*. Главнѣйшія руды цинка суть *гальмей*—угольная соль ($ZnCO_3$), перемѣшанная съ кремневой солью—и *цинковая обманка*, состоящая изъ сѣрнистаго цинка. Главныя мѣсторожденія этихъ рудъ находятся въ Силезіи, Англіи, Бельгіи и Польшѣ. Для добыванія металлическаго цинка, цинковыя руды (обыкновенный гальмей) превращаютъ накаливаніемъ на воздухѣ въ окись цинка, которую смѣшиваютъ съ углемъ и накаливаютъ въ глиняныхъ цилиндрическихъ ретортахъ. Тогда окись цинка, возстановляется въ металлическій цинкъ:

$$ZnO + C = Zn + CO,$$

который вслѣдствіе летучести перегоняется. Вмѣстѣ съ плавленнымъ металлическимъ цинкомъ въ пріемникахъ оглагается также часть цинка въ видѣ мелкаго сѣраго порошка, смѣшаннаго съ окисью цинка. Этотъ порошокъ, называемый *цинковой пылью*, употребляется въ лабораторіяхъ какъ сильное раскисляющее средство.

Металлическій цинкъ имѣетъ синевато-бѣлый цвѣтъ

и крупно-кристаллическій изломъ; удѣльный вѣсъ его 7—7,2. При обыкновенной температурѣ онъ весьма хрупокъ, но при 100—155° становится тягучимъ и можетъ быть вытягиваемъ въ тонкіе листы и въ проволоку. При 200° онъ снова дѣлается хрупкимъ и тогда можетъ быть истолченъ въ порошокъ. Цинкъ плавится при 412° и перегоняется около 1000°.

На влажномъ воздухѣ цинкъ покрывается тонкимъ слоемъ основной угольной соли. Будучи накаленъ на воздухѣ, онъ сгараетъ синеватымъ яркимъ свѣтомъ въ окись цинка. Сплошной сплавленный цинкъ разлагаетъ воду только при красномъ каленіи, цинковая же пыль дѣйствуетъ уже при средней температурѣ. Въ разведенныхъ кислотахъ цинкъ легко растворяется; ѣдкія щелочи, а также амміакъ растворяютъ его при кипяченіи (съ выдѣленіемъ водорода).

Мало измѣняясь на воздухѣ, цинкъ имѣетъ обширное техническое примѣненіе, въ видѣ жести, для отливки разныхъ предметовъ (статуй и архитектурныхъ украшеній) и для *гальванизаціи* желѣза. Онъ входитъ въ составъ нѣкоторыхъ сплавовъ, к. т. латуни и аргентана.

Гидратъ цинка $Zn(OH)_2$ осаждается изъ водныхъ растворовъ цинковыхъ солей ѣдкими щелочами, въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, который легко растворяется въ избыткѣ ѣдкаго кали и натра, а также амміака. При накаливаніи гидратъ распадается на воду и окись цинка.

Окись цинка ZnO обыкновенно добывается накаливаніемъ осажденной основной угольной соли и употребляется какъ весьма прочная бѣлая краска—*цинковыя бѣлила.* Окись, получаемая сжиганіемъ цинка, представляетъ бѣлую объемистую, почковатую массу (flores zinki или lana philosophica). При накаливаніи окись цинка окрашивается въ желтый цвѣтъ, исчезающій при охлажденіи.

Въ самородномъ состояніи окись цинка образуетъ *красную цинковую руду*, окрашенную посторонними примѣсями.

Хлористый цинкъ $ZnCl_2$, безводный, получается накаливаніемъ цинка въ струѣ хлора, выпариваніемъ раство-

ра цинка въ соляной кислотѣ, или же перегонкою смѣси сѣрно-цинковой соли съ хлористымъ кальціемъ. Это есть бѣлая расплывающаяся на воздухѣ масса, которая при накаливаніи плавится и перегоняется безъ измѣненія. Чистый водный растворъ хлористаго цинка при выпариваніи частью разлагается на окись цинка и хлороводородъ. Если смѣшать окись цинка съ крѣпкимъ растворомъ хлористаго цинка, то получается пластическая масса, которая въ скоромъ времени затвердѣваетъ. Подобнымъ образомъ содержится также смѣсь MgO съ $MgCl_2$; въ обоихъ случаяхъ образуются хлорокисныя соединенія к. т. $Zn\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$. Амміакъ прямо поглощается безводнымъ хлористымъ цинкомъ, образуя съ нимъ весьма постоянное соединеніе $ZnCl_2 . NH_3$.

Сѣрно-цинковая соль $ZnSO_4$ или *цинковый купоросъ*, приготовляется въ техникѣ или обжиганіемъ цинковой обманки ZnS, или раствореніемъ цинка въ сѣрной кислотѣ. Соль эта кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ $7H_2O$ и изоморфна съ сѣрно-магніевой солью. Съ сѣрнощелочными солями она образуетъ двойныя соли, содержащія $6H_2O$ (срав. стр. 328).

Угле-цинковая соль $ZnCO_3$ въ самородномъ состояніи образуетъ *цинковый шпатъ* или *благородный гальмей.* Если къ раствору цинковой соли прибавить угленатріевой соли, то получается бѣлый осадокъ *основной угольной соли*, представляющій перемѣнный составъ.

Сѣрнистый цинкъ ZnS встрѣчается въ видѣ минерала *цинковой обманки*, окрашенной обыкновенно окисью желѣза или другими примѣсями въ бурый цвѣтъ. Въ видѣ бѣлаго осадка онъ получается дѣйствіемъ сѣрнистаго аммонія на средніе растворы цинковыхъ солей. Онъ нерастворимъ въ водѣ, но легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, за исключеніемъ уксусной кислоты. Изъ уксуснаго раствора сѣроводородъ поэтому осаждаетъ сѣрнистый цинкъ. Эти реакціи обыкновенно служатъ для охарактеризованія и отдѣленія цинка отъ другихъ металловъ.

Кремневая соль $Zn_2SiO_4 + H_2O$ образуетъ кремнецинковую руду, весьма часто сопровождающую гальмей.

Кадмій.

$Cd = 111,6$

Кадмій почти всегда сопровождаетъ цинкъ въ его рудахъ; въ силезскомъ гальмеѣ его заключается до 5 процентовъ,—въ немъ онъ былъ открытъ въ 1819 году. Будучи болѣе летучимъ чѣмъ цинкъ, онъ при добываніи цинка перегоняется раньше послѣдняго и легко можетъ быть отдѣленъ изъ первыхъ порцій перегона.

Кадмій есть бѣлый, весьма тягучій и мягкій металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 8,6. Онъ плавится при 315° и кипитъ при 860°. На воздухѣ онъ мало измѣняется; будучи накаленъ онъ сгараетъ, выдѣляя бурый дымъ окиси кадмія. Въ разведенныхъ соляной и сѣрной кислотахъ онъ растворяется только медленно, но легко въ азотной кислотѣ. Цинкъ вытѣсняетъ его изъ растворовъ солей въ металлическомъ состояніи.

Плотность паровъ кадмія, опредѣленная Девилемъ въ фарфоровыхъ баллонахъ, оказалось равною 3,9 (воздухъ = 1) или 56 (водородъ = 1). Поэтому, его молекулярный вѣсъ будетъ 56 × 2 = 112, а такъ какъ атомный вѣсъ кадмія (на основаніи теплоемкости и плотности паровъ летучихъ соединеній) равенъ 112, то это значитъ, что *частица кадмія* въ газообразномъ состояніи *состоитъ изъ одного атома*. Мы видѣли, что частицы другихъ элементовъ въ газообразномъ состояніи состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ (O_2, N_2, P_4, S_6). Кадмій поэтому представляетъ исключеніе изъ этого правила. Подобно кадмію содержится и ртуть, и, вѣроятно, другіе двуатомные элементы, к. т. цинкъ и магній. Это обстоятельство можетъ быть уподоблено содержанію углеродныхъ группъ; между тѣмъ какъ двуатомныя группы, напр. этиленъ C_2H_4 или ацетиленъ C_2H_2 могутъ существовать въ свободномъ состояніи, одно-и вообще нечетно-атомныя группы (к. т. CH_3, CN) при выдѣленіи въ свободномъ состояніи удваиваются.

Изъ соединеній кадмія мы упомянемъ слѣдующія:

Гидратъ кадмія $Cd(OH)_2$ осаждается изъ растворовъ солей кадмія ѣдкими щелочами, въ видѣ бѣлаго порошка, нерастворимаго въ ѣдкомъ кали и натрѣ, но легко въ аммiакѣ.

Окись кадмія CdO, получаемая накаливаніемъ азотнокадміевой соли, образуетъ темнобурый порошокъ, состоящій изъ микроскопическихъ октаэдровъ.

Хлористый кадмій $CdCl_2$ кристаллизуется изъ воды съ $2H_2O$, и можетъ быть высушенъ безъ разложенія. Безводная соль плавится и возгоняется.

Іодистый кадмій CdJ_2, приготовляемый прямымъ дѣйствіемъ іода на металлическій кадмій въ присутствіи воды, кристаллизуется большими блестящими таблицами и употребляется въ фотографіи.

Сѣрно-кадміевая соль $CdSO_4$ кристаллизуется, не какъ магніевая и цинковая соли съ $7H_2O$, но только съ 3 частицами воды; кристаллы этой соли вывѣтриваются на воздухѣ. Двойныя же соли ея съ сѣрнощелочными солями (напр. $CdSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$) вполнѣ сходны и изоморфны съ двойными сѣрными солями магнія и цинка (ср. стр. 328).

Сѣрнистый кадмій CdS встрѣчается въ природѣ, хотя весьма рѣдко, въ видѣ минерала *гринокита*. Онъ осаждается изъ растворовъ солей кадмія сѣроводородомъ, въ видѣ желтаго порошка, не растворимаго въ разведенныхъ кислотахъ. Онъ употребляется какъ желтая краска.

Сплавы кадмія съ другими металлами имѣютъ обыкновенно весьма низкую температуру плавленія. Амальгама кадмія, свѣжеприготовленная, весьма мягка и пластична и въ скоромъ времени затвердѣваетъ; она употребляется для пломбированія зубовъ.

Химическая энергія кадмія слабѣе энергіи цинка; это проявляется между прочимъ въ способности цинка вытѣснять кадмій изъ его солей; мы видѣли, что у элементовъ группы калія и кальція, наоборотъ, энергія увеличивается съ повышеніемъ атомнаго вѣса: цезій энергичнѣе рубидія, а барій энергичнѣе стронція. Подобно цинку и кадмію, по видимому, содержатся всѣ группы, обнимающія элементы, принадлежащіе къ нечетнымъ рядамъ и составляющіе вто-

рыя подгруппы семи естественныхъ группъ (срав. періодическую систему элементовъ); мѣдь вытѣсняетъ серебро, фосфоръ энергичнѣе мышьяка и сурьмы, сѣра энергичнѣе селена и теллура, хлоръ и бромъ вытѣсняютъ іодъ.

Къ группѣ цинка и кадмія, по величинѣ атомнаго вѣса, принадлежитъ также и ртуть. Занимая одинаковое положеніе въ трехъ большихъ періодахъ періодической системы (ср. стр. 244), эти три тяжелыхъ металла проявляютъ нѣкоторыя сходства, какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ соединеніяхъ ихъ. Въ физическомъ отношеніи они отличаются отъ другихъ тяжелыхъ металловъ легкоплавкостью и летучестью, которыя, какъ и удѣльные вѣса ихъ, съ повышеніемъ атомнаго вѣса постепенно возрастаютъ (подобно тому какъ при металлахъ группы калія ср. стр. 278):

	Zn	Cd	Hg
Атомные вѣса	65	111,6	200
Удѣльные вѣса	7,1	8,6	13,6
Точки плавленія	412°	315°	—40°
Точки кипѣнія	1000°	860°	360°

Подобно цинку и кадмію, ртуть образуетъ соединенія ипа $\overset{II}{Hg}X_2$, въ которыхъ она является элементомъ дву- томнымъ. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній сходны съ оединеніями цинка и кадмія. Такъ сѣрно-ртутная соль gSO_4 съ сѣрно-щелочными солями образуетъ двойныя оли, кристаллизующіяся съ $6H_2O$ и изоморфныя съ со- твѣтствующими двойными солями металловъ магніевой руппы (ср стр. 328). Однако это сходство ограничивает- я весьма немногими соединеніями. Мы видѣли, что въ аждой группѣ съ повышеніемъ атомнаго вѣса, группо- ыя свойства претерпѣваютъ постепенныя измѣненія; эти

измѣненія тѣмъ замѣтнѣе выступаютъ при ртути, такъ какъ промежуточный элементъ (принадлежащій къ пятому періоду (ср. стр. 244) не извѣстенъ. Особенно рѣзко ртуть отличается отъ цинка и кадмія своей способностью образовать, кромѣ *окисныхъ* соединеній $\overset{II}{Hg}X_2$, еще *закисныя* соединенія типа $\overset{I}{Hg}X$, въ которыхъ она является одно-атомною. Мы встрѣчаемся здѣсь съ часто наблюдаемымъ явленіемъ, что одинъ и тотъ же металлъ (подобно почти всѣмъ металлоидамъ) способенъ образовать соединенія по нѣсколькимъ типамъ, которыя часто болѣе различаются между собою, чѣмъ соединенія различныхъ металловъ одинаковаго типа. Такъ окисныя соединенія ртути HgX_2 сходны съ соединеніями цинка и кадмія, составленнымъ по тому же типу, между тѣмъ какъ закисныя соединенія ртути $\overset{I}{Hg}X$ проявляютъ большое сходство съ одинаково составленными съ нимъ закисными соединеніями мѣди ($\overset{I}{Cu}X$) и съ соединеніями серебра ($\overset{I}{Ag}X$). Оказывается, что *сходство соединеній опредѣляется* не только природою даннаго металла, но часто даже въ высшей степени *формою* или *типомъ*, по которымъ они составлены (ср. также мѣдь и серебро).

Ртуть.

Hg = 200.

Ртуть, извѣстная уже въ древности (Hydrargyrum) встрѣчается, хотя довольно рѣдко, въ самородномъ металлическомъ состояніи, вкрапленной мелкими капельками въ горныя породы. Наичаще же она встрѣчается въ видѣ сѣрнистой ртути, называемой *киноварью*. Важнѣйшія ея мѣста рожденія находятся въ Испаніи (близь Альмадена), въ Иллиріи (близь Идріи), въ Америкѣ (Мексико, Перу), въ Китаѣ и Японіи.

Металлургія ртути весьма несложна. Сѣрнистую ртуть обжигаютъ въ пламенной печи; при чемъ сѣра окисляется въ сѣрнистый ангидридъ, а пары ртути сгущаются въ каменныхъ камерахъ, служащихъ пріемниками ($HgS + O_2 = Hg + SO_2$). Или же, сѣрнистую ртуть, смѣшанную съ известью или съ желѣзомъ, перегоняютъ въ желѣзныхъ ретортахъ. Продажная ртуть содержитъ обыкновенно небольшое количество другихъ растворенныхъ въ ртути металловъ. Такая нечистая ртуть пристаетъ къ дереву и стеклу и оставляетъ при передвиженіи слѣдъ. Для очищенія, ее вливаютъ тонкой струею въ высокій слой сѣрной или слабой азотной кислоты (или раствора хлорнаго желѣза), которыми посторонніе металлы (олово, свинецъ) легче растворяются, чѣмъ ртуть. Лучше же, для полученія вполнѣ чистой ртути, подвергать продажную ртуть вторичной перегонкѣ.

Ртуть есть единственный жидкій, при обыкновенной температурѣ, металлъ. Удѣльный вѣсъ ея при $0° = 13{,}59$. Она затвердѣваетъ при $-40°$, кристаллизуясь правильными октаэдрами; испаряется слегка уже при средней температурѣ и кипитъ при $360°$. Пары ея дѣйствуютъ весьма вредно. Плотность паровъ ртути равняется 100 ($H = 1$) или 6,9 (воздухъ = 1); слѣдовательно, молекулярный вѣсъ парообразной ртути 200, а такъ какъ атомный вѣсъ ртути = 200, то это значитъ, что парообразныя молекулы ртути состоятъ, подобно какъ при кадміи (стр. 334), изъ одного атома.

При обыкновенной температурѣ ртуть не измѣняется на воздухѣ; будучи нагрѣта до температуры кипѣнія она медленно окисляется въ красную окись ртути. Соляной и холодной сѣрной кислотами ртуть не измѣняется; въ горячей сѣрной кислотѣ она растворяется съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида. Въ азотной кислотѣ, даже разведенной, легко растворяется. Съ галоидами и съ сѣрою она соединяется уже при обыкновенной температурѣ.

Амальгамы. Ртуть растворяетъ почти всѣ металлы (к. т. золото, серебро, свинецъ, цинкъ, олово), образуя съ ними сплавы, которые называются амальгамами. Съ щелочными металлами, каліемъ и натріемъ, ртуть реагируетъ при слабомъ нагрѣваніи весьма энергично. Заключая болѣе 3% калія или натрія, эти сплавы тверды и кристалличны, при меньшемъ же содержаніи они полужидки. Амальгама олова употребляется для изготовленія зеркалъ. Кадміевая амальгама скоро затвердѣваетъ и употребляется для пломбированія зубовъ.

Ртуть образуетъ два ряда соединеній: соединенія *закиси* и соединенія *окиси*. Первыя составлены по типу $\overset{I}{Hg}Cl$; въ нихъ ртуть является одноатомною. Эти закисныя соединенія ртути весьма сходны съ соединеніями серебра (AgX) и закиси мѣди (CuX); такъ напр. галоидныя соли ихъ нерастворимы и разлагаются свѣтомъ.

Составъ закисныхъ соединеній ртути иногда выражаютъ удвоенными формулами, принимая что ртуть въ нихъ (какъ и въ окисныхъ соединеніяхъ) двуатомна, и что два атома, связываясь между собою, образуютъ двуатомную группу—какъ видно изъ слѣдующихъ формулъ:

$$\begin{matrix} Hg- \\ | \quad\ \ \rangle O \\ Hg- \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HgCl \\ | \\ HgCl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HgNO_3 \\ | \\ HgNO_3. \end{matrix}$$

Экспериментальнаго рѣшенія этого вопроса еще не имѣется (срав. однохлористую ртуть).

Въ окисныхъ соединеніяхъ, составленныхъ по типу $\overset{II}{Hg}X_2$, ртуть двуатомна и представляетъ сходство съ цинкомъ и кадміемъ. Такъ напр. сѣрно-ртутная соль образуетъ съ сѣрно-щелочными солями двойныя соли, кристаллизующіяся съ $6H_2O$ и изоморфныя съ двойными сѣрными солями металловъ магніевой группы. Окисныя соединенія ртути образуются всегда въ тѣхъ случаяхъ, когда соединяющееся со ртутью тѣло находится въ избыткѣ; закисныя же соединенія, на оборотъ, получаются при избыткѣ ртути. Поэтому соединенія окиси въ прикосновеніи съ ртутью обыкновенно переходятъ въ соединенія закиси:

$$(HgCl_2 + Hg = 2HgCl).$$

Закисныя соединенія ртути дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ окисляются въ окисныя: а окисныя отъ дѣйствія

*

возстановляющихъ веществъ переходятъ въ закисныя соединенія.

Окисныя соединенія ртути.

Двухлористая ртуть $HgCl_2$ **или сулема** образуется при раствореніи окиси ртути въ соляной кислотѣ или металлической ртути въ царской водкѣ. Въ техникѣ она добывается возгонкою смѣси сѣрно-ртутной соли съ поваренной солью:

$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Она кристаллизуется изъ воды длинными ромбическими призмами и растворяется въ 15 частяхъ воды, при обыкновенной температурѣ, а въ 3 частяхъ при 100°; въ спиртѣ она еще легче растворима. Удѣльный вѣсъ ея 5,4. Она плавится при 260—270° и кипитъ около 300°. Плотность пара ея = 135,5 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $HgCl_2 = 271$.

Дѣйствіемъ возстановляющихъ веществъ (к. т. сѣрнистой кислоты, двухлористаго олова) двухлористая ртуть превращается въ нерастворимое однохлористое соединеніе.

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl.$$

Хлористое олово возстановляетъ $HgCl_2$, сначала въ Hg_2Cl_2, а затѣмъ въ металлическую ртуть.

Двухлористая ртуть весьма склонна образовать съ хлористыми металлами двойныя соли, к. т. $HgCl_2 . KCl + H_2O$. Если къ раствору сулемы прибавить амміакъ, то выдѣляется тяжелый бѣлый осадокъ, состава NH_2HgCl, называемый *бѣлымъ преципитатомъ*. Его разсматриваютъ какъ производное нашатыря, въ которомъ 2 пая водорода замѣщены ртутью и называютъ его *хлористымъ меркур аммоніемъ*. Съ нашатыремъ это тѣло образуетъ соединеніе $NH_2HgCl.NH_4Cl$, которому придаютъ формулу строенія $Hg<^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}$. Подобныхъ аммоніевыхъ производныхъ ртути существуетъ довольно много.

Двуіодистая ртуть HgJ_2 образуется прямымъ соединеніемъ ртути съ іодомъ, и получается смѣшеніемъ растворовъ KJ и $HgCl_2$; тогда она выдѣляется въ видѣ желтаго осадка, нерастворимаго въ водѣ, который въ весьма скоромъ времени краснѣетъ. Она легко растворяется въ растворахъ KJ и $HgCl_2$. Изъ спирта она кристаллизуется ярко-красными октаэдрами квадратной системы. При нагрѣваніи до 150° она мгновенно дѣлается желтою, плавится и возгоняется желтыми блестящими иглами ромбической системы. Если къ этимъ игламъ прикоснуться твердымъ тѣломъ, то желтые кристаллы (выдѣляя тепло) мгновенно превращаются въ ярко-красные, состоящіе изъ аггрегата мелкихъ квадратныхъ октаэдровъ. Двуіодистая ртуть поэтому диморфна и является въ двухъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ.

Окись ртути HgO образуется при продолжительномъ накаливаніи металлической ртути до температуры кипѣнія, или прокаливаніемъ азотно-ртутной соли. Тогда она представляетъ красный кристаллическій порошокъ, удѣльнаго вѣса = 11,2. Приливая къ раствору $HgCl_2$ растворъ ѣдкаго натра мы получаемъ окись ртути въ видѣ желтаго аморфнаго порошка. Оба видоизмѣненія при слабомъ нагрѣваніи чернѣютъ, а при остываніи принимаютъ желто-красный цвѣтъ. Около 400° окись ртути распадается на ртуть и кислородъ.

Окись ртути непосредственно соединяется съ амміакомъ, образуя соединеніе $2HgO.NH_3$, которое при нагрѣваніи сильно взрываетъ.

Азотно-ртутная соль $Hg(NO_3)_2$, трудно получается въ чистомъ состояніи, такъ какъ она весьма склонна образовать основныя соли. Растворъ ея получаютъ, растворяя ртуть или окись ртути въ избыткѣ азотной кислоты. При разбавленіи этого раствора водою выдѣляется основная соль $Hg(NO_3)_2 . 2HgO$, которая при кипяченіи съ водою превращается въ чистую окись ртути.

Сѣрно-ртутная соль $HgSO_4$ получается при нагрѣваніи ртути или окиси ртути съ крѣпкой сѣрной кислотою, въ

видѣ нерастворимой бѣлой кристаллической массы, которая при нагрѣваніи желтѣетъ. Съ небольшимъ количествомъ воды она даетъ гидратъ $HgSO_4 + H_2O$, который избыткомъ воды разлагается на сѣрную кислоту и на желтый нерастворимый порошокъ основной соли $HgSO_4 . 2HgO$.

Съ сѣрно-щелочными солями сѣрно-ртутная соль образуетъ двойныя соли, к. т. $HgSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O$, изоморфныя съ двойными солями металловъ магніевой группы.

Сѣрнистая ртуть HgS въ самородномъ состояніи образуетъ *киноварь*, имѣющую ярко-красный цвѣтъ. Она получается при растираніи ртути съ сѣрнымъ цвѣтомъ и водою, и при дѣйствіи сѣроводорода на растворъ солей окиси ртути, въ видѣ чернаго аморфнаго осадка. Если высушенный осадокъ накалить безъ доступа воздуха, то возгоняется темно-красная масса, волокнисто-кристаллическаго сложенія, весьма похожая на самородную киноварь. Подобное превращеніе черной сѣрнистой ртути въ красное видоизмѣненіе происходитъ также при слабомъ нагрѣваніи ея съ растворомъ сѣрнистаго калія или аммонія. Получаемая этимъ способомъ красная сѣрнистая ртуть, называется *искуственной киноварью* и употребляется для живописи.

Закисныя соединенія ртути.

Одно-хлористая ртуть или каломель $HgCl$ или Hg_2Cl_2 (называемая также полухлористою) выдѣляется въ видѣ бѣлаго, аморфнаго осадка, если къ раствору соли закиси ртути прибавить соляной кислоты или растворимаго хлористаго металла. Она получается обыкновенно черезъ сухую возгонку смѣси $HgCl_2$ съ металлическою ртутью, или же берутъ смѣсь сѣрно-ртутной соли, ртути и поваренной соли:

$$HgSO_4 + Hg + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4.$$

Возгоняется волокнисто-кристаллическая масса, съ удѣльнымъ вѣсомъ 7,2.

Однохлористая ртуть нерастворима въ водѣ и въ разведенныхъ кислотахъ; на свѣтѣ она слегка разлагается съ выдѣленіемъ ртути. При накаливаніи возгоняется, но не плавится. Дѣйствіемъ крѣпкихъ кислотъ она разлагается на ртуть и соли окиси ртути. Если облить каломель аммiакомъ, то она чернѣетъ и реагируетъ по уравненію:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + NH_2Hg_2Cl.$$

Соединеніе NH_2Hg_2Cl, чернаго цвѣта, разсматриваютъ какъ нашатырь NH_4Cl, въ которомъ 2H замѣщены двумя паями закисной ртути.

Плотность паровъ однохлористой ртути найдена = 118 ((H = 1); слѣдовательно, молекулярный вѣсъ ея будетъ 236 соотвѣтственно формулѣ $HgCl$ (235,4). Однако, весьма вѣроятно, что пары однохлористой ртути состоятъ изъ смѣси паровъ ртути и двухлористой ртути. Такая смѣсь очевидно будетъ имѣть тотъ-же самый удѣльный вѣсъ, какъ пары однохлористой ртути.

$$\underset{1\ об.}{HgCl} + \underset{1\ об.}{HgCl} = \underset{1\ об.}{Hg} + \underset{1\ об.}{HgCl_2}.$$

Слѣдовательно вопросъ, заключается-ли въ закисныхъ соединеніяхъ ртути одинъ или два атома ртути (стр. 339), т. е. имѣетъ-ли каломель формулу $HgCl$ или Hg_2Cl_2 не рѣшается въ данномъ случаѣ опредѣленіемъ плотности ея паровъ.

Одноіодистая ртуть HgJ или Hg_2J_2 получается стираніемъ ртути (8 ч.) съ іодомъ (5 ч.), или осаждая азотную соль закиси ртути іодистымъ каліемъ. Она представляетъ зеленоватый порошокъ, нерастворимый въ водѣ и спиртѣ. Дѣйствіемъ спирта разлагается на Hg и HgJ_2.

Закись ртути Hg_2O есть черный аморфный осадокъ, получаемый дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на закисныя соли ртути. Дѣйствіемъ свѣта и при нагрѣваніи она разлагается на Hg_2 и HgO.

Азотно-ртутистая соль *) $HgNO_3$ или $Hg_2(NO_3)_2$ полу-

---

*) Закисныя соли ртути называются *ртутистыми* (mercuro), а окисныя соли *ртутными* (mercuri).

чается при дѣйствіи нѣсколько разведенной холодной азотной кислоты на избытокъ ртути и кристаллизуется большими безцвѣтными таблицами. Она легко растворяется въ подкисленной азотною кислотою водѣ; чистою же водою средняя соль разлагается на *кислую соль*, переходящую въ растворъ, и на нерастворимую *основную соль* $Hg_2 \begin{smallmatrix} -OH \\ -NO_3 \end{smallmatrix}$ представляющую желтый порошокъ.

Азотно-кислый растворъ азотно-ртутистой соли, окисляясь воздухомъ, медленно переходитъ въ ртутную соль. Прибавляя къ раствору металлической ртути измѣненіе устраняется, такъ какъ образовавшаяся соль окиси снова превращается ртутью въ соль закиси: $Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$.

Сѣрно-ртутистая соль Hg_2SO_4 образуется при слабомъ нагрѣваніи сѣрной кислоты съ избыткомъ ртути и осаждается изъ раствора азотно-ртутистой соли сѣрной кислотою, въ видѣ кристаллическаго осадка, весьма трудно растворимаго въ водѣ. При нагрѣваніи она плавится и возгоняется почти безъ разложенія.

Полусѣрнистая ртуть Hg_2S выдѣляется въ видѣ чернаго осадка при дѣйствіи сѣроводорода на разведенный растворъ азотно-ртутистой соли. При слабомъ нагрѣваніи она распадается на ртуть и HgS.

Соединенія ртути легко могутъ быть узнаваемы по слѣдующимъ реакціямъ. Если ртутное соединеніе накалить въ смѣси съ сухой угленатріевой солью, то выдѣляется металлическая ртуть, которая (если операцію производить въ пробирномъ цилиндрѣ) отлагается на стѣнкахъ въ видѣ металлическихъ капель. Олово, мѣдь, цинкъ вытѣсняютъ ртуть изъ ея растворовъ; если въ растворъ погрузить чистую мѣдную пластинку, то ртуть отлагается на послѣдней въ видѣ бѣлаго налета, который при треніи принимаетъ бѣлый металлическій блескъ. Закисныя соединенія ртути отличаются отъ окисныхъ соединеній тѣмъ, что они осаждаются соляной кислотою.

Мѣдь, серебро и золото.

Мѣдь, серебро и золото, по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, находятся въ такомъ же отношеніи къ натрію, какъ цинкъ, кадмій и ртуть къ магнію:

Na 23	Mg 24
Cu 63,3	Zn 65
Ag 107,6	Cd 111,6
Au 197	Hg 200

Они занимаютъ вполнѣ аналогичныя положенія въ трехъ большихъ періодахъ (см. стр. 244) и составляютъ переходъ отъ элементовъ группы VIII, а именно никкеля, палладія и платины; къ менѣе основнымъ элементамъ группы II—къ цинку, кадмію и ртути:

Ni 58,6	Cu 63,3	Zn 65
Pd 106,3	Ag 107,6	Cd 111,6
Pt 196,7	Au 197	Hg 200.

Такое среднее положеніе проявляется во всемъ ихъ физическомъ характерѣ. Между тѣмъ какъ элементы группы VIII, съ послѣдними ихъ членами Ni, Pd и Pt весьма тугоплавки и не летучи, — Cu, Ag и Au по плавкости и летучести составляютъ переходъ къ легкоплавкимъ и летучимъ элементамъ Zn, Cd и Hg. Такое же среднее положеніе они занимаютъ также относительно атомныхъ объемовъ (ср. стр. 255), ихъ коэффиціентовъ расширенія, и по многимъ другимъ физическимъ свойствамъ. Замѣчательно, что тепло-и-электро-проводность въ Cu, Ag и Au достигаетъ максимума.

Подобно физическимъ свойствамъ свободныхъ элементовъ, такимъ среднимъ положеніемъ опредѣляется также до значительной степени и химическій характеръ ихъ въ соединеніяхъ. Атомность, возрастающая постепенно въ трехъ большихъ періодахъ до Fe, Ru и Os, а затѣмъ снова понижающаяся, въ Cu, Ag и Au достигаетъ мини-

мума; послѣдніе три элемента образуютъ соединенія одноатомнаго типа $\overset{I}{MeX}$. Въ этомъ отношеніи, на основаніи двойной періодичности трехъ большихъ періодовъ, (ср. стр. 246), они проявляютъ нѣкоторое сходство съ натріемъ и поэтому внесены въ группу I періодической системы элементовъ. Дѣйствительно, нѣкоторыя соединенія мѣди и серебра сходны съ соединеніями натрія. Такъ $NaCl$, $CuCl$ и $AgCl$ кристаллизуются въ формахъ правильной системы; далѣе сѣрно-серебряная соль Ag_2SO_4 изоморфна съ сѣрнонатріевой солью, какъ и нѣкоторыя другія ихъ соли. Далѣе Cu и Ag подобно натрію образуютъ такъ называемыя квадрантныя окиси: Na_4O, Cu_4O, Ag_4O.

Но этими, такъ сказать, внѣшними свойствами почти и ограничивается сходство Cu, Ag и Au съ натріемъ. Подобно тому какъ тяжелые металлы Zn, Cd и Hg по многимъ свойствамъ отличаются отъ легкаго металла магнія, точно также, да еще въ высшей степени, Cu, Ag и Au (обладающія высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ) разнятся отъ щелочнаго металла натрія, — такъ какъ характеръ ихъ главнымъ образомъ опредѣляется принадлежностью ихъ къ тремъ большимъ періодамъ.

Сходство мѣди, серебра и золота въ соединеніяхъ составленныхъ по типу $\overset{I}{MeX}$, довольно большое. Такъ $CuCl$, $AgCl$ и $AuCl$ безцвѣтны и нерастворимы въ водѣ, но растворяются въ аммiакѣ и сѣрноватисто-натріевой соли. Но и тутъ сходство далеко не такъ полно, какъ между другими элементами, занимающими одинаковыя мѣста въ большихъ періодахъ. Между тѣмъ какъ для серебра извѣстны только соединенія типа $\overset{I}{AgX}$, мѣдь, кромѣ соединеній $\overset{I}{CuX}$, называемыхъ закисными, даетъ еще соединенія окисныя $\overset{II}{CuX_2}$, въ которыхъ она является элементомъ двуатомнымъ. Послѣднія даже болѣе постоянны, чѣмъ закисныя соединенія и составляютъ обыкновеннѣйшія соли мѣди. Золото же кромѣ закисныхъ соединеній

AuX, образуетъ еще окисныя соединенія трехатомнаго типа $\overset{III}{AuX_3}$.

Между тѣмъ какъ закисныя соединенія мѣди и золота сходны съ соединеніями серебра (а также и натрія), окисныя соединенія мѣди проявляютъ большое сходство съ соединеніями элементовъ магніевой группы и вообще съ металлами, образующими соединенія по двуатомному типу. Такъ сѣрныя соли магнія, цинка, окиси мѣди (CuO), закиси желѣза (FeO), закиси кобальта и никкеля (NiO), составлены одинаково, весьма сходны между собою и изоморфны. Точно также относятся угольныя соли ($\overset{II}{MeCO_3}$), хлорноватыя соли ($\overset{II}{MeCl_2O_6} + 6H_2O$) и многія другія. Золото же въ окисленныхъ соединеніяхъ $\overset{III}{AuX_3}$ проявляетъ нѣкоторое сходство съ соединеніями алюминія ($\overset{III}{AlX_3}$); таллія ($\overset{III}{TlX_3}$) и другихъ металловъ, составленнымъ по трехатомному типу. Мы видимъ изъ этого (какъ уже было показано при ртути, стр. 337), что *сходство соединеній металловъ опредѣляется одинаковостью формы и типа*, по которому *они составлены*, т. е. атомностью металловъ. Когда металлъ образуетъ нѣсколько рядовъ соединеній, по различнымъ типамъ, то обыкновенно каждый рядъ болѣе или менѣе сходенъ съ соединеніями другихъ металловъ одинаковаго типа. Такимъ образомъ сходны между собою соединенія слѣдующихъ типовъ и степеней окисленія:

Na_2O Окись натрія.	Ag_2O Окись серебра.	Cu_2O Закись мѣди.	Au_2O Закись золота.	Tl_2O Закись таллія.
MgO Окись магнія.	ZnO Окись цинка.	CuO Окись мѣди.	FeO Закись желѣза.	HgO Окись ртути.
Al_2O_3 Окись алюминія.	Fe_2O_3 Окись желѣза.	Au_2O_3 Окись золота.	Tl_2O_3 Окись таллія.	

Такое измѣненіе въ свойствахъ соединеній, соотвѣтственно типу ихъ, особенно ясно замѣчается, какъ мы увидимъ, надъ хромомъ, марганцомъ и желѣзомъ.

Въ соединеніяхъ одноатомнаго типа даже тяжелые металлы проявляютъ сильно основный характеръ. Такъ окись серебра (Ag_2O) и закись таллія представляютъ сильныя основанія, образующія съ кислотами среднія соли. Въ соединеніяхъ же трехатомнаго типа проявляется уже слегка металлоидный характеръ металловъ, или кислотный окисловъ ихъ. Такъ въ гидратахъ алюминія, золота и индія $Al(OH)_3$, $Au(OH)_3$ $Jn(OH)_3$ водородъ можетъ быть замѣщенъ щелочными металлами. Наконецъ, въ высшихъ окислахъ металловъ (какъ-то въ CrO_3, FeO_3 Mn_2O_7) проявляется уже вполнѣ кислотный характеръ.

Мѣдь.

$Cu = 63,3$

Самородная мѣдь, окристаллизованная иногда въ кубы и октаэдры, встрѣчается въ значительныхъ массахъ въ Сѣверной Америкѣ, въ Китаѣ, въ Японіи, а также въ Швеціи и на Уралѣ. Изъ рудъ ея наиболѣе важны и распространены слѣдующія: *красная мѣдная руда* (закись мѣди Cu_2O), *малахитъ* и *лазурь* (основныя угольныя соли), *мѣдный блескъ* (полусѣрнистая мѣдь Cu_2S), и въ особенности *мѣдный колчеданъ* ($CuFeS_2$).

Металлургія мѣди. Добываніе мѣди изъ кислородныхъ соединеній весьма не сложно: руды сплавляютъ съ углемъ, при чемъ мѣдь возстановляется и выплавляется. Болѣе сложна обработка сѣрнистыхъ рудъ. Измельченныя руды сначала обжигаютъ на воздухѣ, при чемъ часть сѣрнистой мѣди окисляется въ окись мѣди. Массу затѣмъ смѣшиваютъ съ пескомъ, кремнеземистыми плавнями и углемъ и сильно прокаливаютъ. Тогда сѣрнистое желѣзо превращается въ окись желѣза, которая съ кремнеземистыми соединеніями образуетъ шлакъ. Операцію эту повторяютъ нѣсколько разъ и получаютъ такъ называемый *купферштейнъ*—смѣсь окиси мѣди съ сѣрнистой мѣдью. Получаемый купферштейнъ многократно обжигаютъ и накаливаютъ; тогда образуемая обжиганіемъ окись мѣди взаимно дѣйствуетъ съ сѣрнистой мѣдью по уравненію:

$$2CuO + CuS = 3Cu + SO_2.$$

Выплавляемая мѣдь, для возстановленія заключающейся въ ней окиси мѣди, окончательно сплавляется съ углемъ.

Для полученія химически чистой мѣди, окись мѣди возстановляютъ накаливаніемъ въ струѣ водорода, или же разлагаютъ сѣрно-мѣдную соль гальваническимъ токомъ.

Металлическая мѣдь имѣетъ красный характерный цвѣтъ: тонкіе листочки ея просвѣчиваютъ зеленымъ цвѣтомъ. Она довольно мягка и тягуча, и имѣетъ удѣльный вѣсъ 8,9. Плавится около 1300°. Въ сухомъ воздухѣ мѣдь не измѣняется, во влажномъ же, дѣйствіемъ угольной кислоты, она покрывается слоемъ основной углемѣдной соли—*мѣдной зеленью.* Будучи накалена, она покрывается слоемъ черной окиси.

Дѣйствіемъ разведенныхъ соляной и сѣрной кислотъ мѣдь не измѣняется, но смоченная этими, а также другими кислотами, мѣдь поглощаетъ кислородъ воздуха и медленно растворяется. Подобнымъ образомъ она растворяется также въ аммiакѣ. Въ горячей крѣпкой сѣрной кислотѣ она растворяется съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида. Въ разведенной азотной кислотѣ она легко растворяется, при чемъ выдѣляется окись азота. Изъ растворовъ солей мѣдь вытѣсняется цинкомъ, желѣзомъ, а также и фосфоромъ въ металлическомъ состояніи.

Мѣдь образуетъ два ряда соединеній: соединенія *закиси* и соединенія *окиси.* Въ окисныхъ соединеніяхъ мѣдь является двуатомною:

$$\overset{II}{Cu}O \quad \overset{II}{Cu}Cl_2 \quad \overset{II}{Cu}(OH)_2 \quad \overset{II}{Cu}SO_4.$$

Соединенія окиси наиболѣе постоянны и представляютъ обыкновеннѣйшія соли мѣди. Онѣ во многихъ отношеніяхъ сходны съ соединеніями другихъ двуатомныхъ металловъ, преимущественно металлами магніевой группы, и съ закисными соединеніями желѣза, кобальта и никкеля (ср. стр. 347).

Закисныя соединенія мѣди весьма непостоянны и окисляясь на воздухѣ, легко переходятъ въ окисныя. Онѣ

показываютъ полное сходство съ соединеніями окиси серебра, а также и закиси ртути:

$$CuCl \quad CuJ \quad Cu_2O \quad Cu_2S.$$

Кислородныхъ солей закиси мѣди однако не существуетъ.

Соотвѣтственно этимъ формуламъ, мѣдь въ закисныхъ соединеніяхъ, подобно серебру, является одноатомною. Однако намъ неизвѣстно дѣйствительно-ли этими формулами выражаются частицы соединеній закиси мѣди, такъ какъ по нелетучести ихъ, мы не обладаемъ способомъ для опредѣленія величины частицы. Обыкновенно принимаютъ, что частицы закисныхъ соединеній мѣди (подобно соединеніямъ закиси ртути—стр. 343) выражаются удвоенными формулами, что и въ нихъ мѣдь является двуатомною, и что два атома мѣди, связываясь между собою двумя единицами сродства, образуютъ такимъ образомъ одну двуатомную группу—какъ видно изъ слѣдующихъ формулъ:

$$Cu_2Cl_2 \text{ или } \begin{matrix} Cu—Cl \\ | \\ Cu—Cl \end{matrix} \qquad Cu_2O \text{ или } \begin{matrix} Cu \\ | \\ Cu \end{matrix}\!\!>\!O$$

Полухлористая мѣдь. Закись мѣди.

Основываясь на полномъ изоморфизмѣ закисныхъ соединеній мѣди съ соединеніями серебра, мы употребимъ для нихъ предпочтительно болѣе простыя формулы.

Закисныя соединенія мѣди.

Закись мѣди Cu_2O въ самородномъ состояніи образуетъ красную мѣдную руду, окристаллизованную въ правильные октаэдры. Она выдѣляется въ видѣ краснаго кристаллическаго порошка, если нагрѣвать растворъ сѣрно-мѣдной соли съ виноградным сахаромъ и ѣдкимъ кали. На воздухѣ она неизмѣняется. Въ водномъ амміакѣ она легко растворяется; растворъ поглощаетъ кислородъ и окисляясь въ окись мѣди, окрашивается въ синій цвѣтъ. Соляная кислота превращаетъ ее въ полухлористую мѣдь. Дѣйствіемъ сѣрной и другихъ кислородныхъ кислотъ закись мѣди даетъ соли окиси мѣди, выдѣляя половину мѣди въ металлическомъ состояніи:

$$Cu_2O + SO_4H_2 = SO_4Cu + Cu + H_2O.$$

Гидратъ закиси $Cu(HO)$ выдѣляется изъ раствора $CuCl$ въ соляной кислотѣ ѣдкими щелочами, въ видѣ желтаго порошка, который на воздухѣ легко окисляется въ гидратъ окиси мѣди $Cu(OH)_2$.

Полухлористая мѣдь $CuCl$ или Cu_2Cl_2 образуется: при сгараніи металлической мѣди въ хлорѣ; при кипяченіи раствора хлористой мѣди съ мѣдью ($CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$), и при дѣйствіи на него многихъ возстановляющихъ веществъ. Удобнѣе всего она получается, если насытить крѣпкій растворъ мѣднаго купороса и хлористаго натрія сѣрнистымъ ангидридомъ; тогда она выдѣляется въ видѣ бѣлаго блестящаго порошка, состоящаго изъ мелкихъ тетраэдровъ. Окисляясь на воздухѣ она зеленѣетъ, при чемъ образуется основная хлористая мѣдь $Cu\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$. Она растворяется въ крѣпкой соляной кислотѣ и въ амміакѣ; растворы эти характеризуются способностью поглощать окись углерода (CO).

Полуіодистая мѣдь CuJ или Cu_2J_2 осаждается изъ растворовъ солей окиси мѣди дѣйствіемъ іодистаго калія:

$$CuSO_4 + 2KJ = CuJ + J + K_2SO_4.$$

Извлекая эфиромъ іодъ, выдѣляемый вмѣстѣ съ полуіодистой мѣдью, ее получаютъ въ видѣ сѣроватаго порошка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ.

Полусѣрнистая мѣдь Cu_2S, встрѣчаемая въ природѣ въ видѣ *мѣднаго блеска*, образуется при горѣніи мѣди въ парахъ сѣры и при накаливаніи сѣрнистой мѣди CuS въ струѣ водорода. Она кристаллизуется въ формахъ ромбической системы; будучи сплавлена, она застываетъ въ кристаллы правильной системы. Въ соединеніи съ сѣрнистымъ серебромъ она образуетъ серебряно-мѣдный блескъ $\begin{matrix}Cu\\Ag\end{matrix}\}S$ или $Cu_2S.Ag_2S$, изоморфный съ мѣднымъ блескомъ.

Къ типу закисныхъ соединеній относится также **водородистая мѣдь** CuH или Cu_2H_2. Она выдѣляется въ видѣ

желто-бураго осадка, если крѣпкій растворъ мѣднаго купороса нагрѣвать съ фосфорноватистой кислотою. Уже при 60° она распадается на мѣдь и водородъ. Дѣйствіемъ соляной кислоты она превращается въ полухлористую мѣдь:

$$CuH + HCl = CuCl + H_2.$$

Окисныя соединенія мѣди.

Окисныя соли мѣди окрашены обыкновенно въ голубой или зеленый цвѣтъ.

Если къ раствору окисной соли мѣди прибавить ѣдкаго кали или натра, то выдѣляется:

Гидратъ окиси мѣди $Cu(OH)_2$, въ видѣ объемистаго голубаго осадка; при нагрѣваніи, даже подъ водою, онъ отдаетъ воду и превращается въ черную безводную окись мѣди.

Окись мѣди CuO образуется окисленіемъ накаленной на воздухѣ мѣди и при прокаливаніи азотно-мѣдной соли. Она представляетъ черный аморфный порошокъ. При накаливаніи съ органическими веществами она окисляетъ ихъ, превращая углеродъ въ угольный ангидридъ, а водородъ въ воду; при чемъ она сама раскисляется въ металлическую мѣдь. На этомъ основывается употребленіе окиси мѣди при органическомъ анализѣ.

Окись мѣди, какъ и гидратъ ея, растворяется въ амміакѣ съ темно-синимъ окрашиваніемъ. Такой растворъ (реактивъ Швейцера) обладаетъ характерной способностью растворять клѣтчатку—главную составную часть дерева и бумаги.

Хлористая мѣдь $CuCl_2$ получается раствореніемъ окиси или угольной соли мѣди въ соляной кислотѣ. Она кристаллизуется съ $2H_2O$ зелеными ромбическими иглами и легко растворима въ водѣ и спиртѣ. При нагрѣваніи водная соль отдаетъ воду и переходитъ въ безводную,

которая при красно-калильномъ жарѣ разлагается на хлоръ и полухлористую мѣдь. Съ хлористыми каліемъ и аммоніемъ она образуетъ хорошо кристаллизующіяся двойныя соли.

Бромистая мѣдь сходна съ хлористою; іодистая же мѣдь неизвѣстна, такъ какъ при образованіи она тотчасъ распадается на полуіодистую мѣдь и іодъ (стр. 351).

Сѣрномѣдная соль $CuSO_4 + 5H_2O$ или *мѣдный купоросъ* добывается обыкновенно въ техникѣ обжиганіемъ мѣднаго блеска и колчедана и можетъ быть получена также раствореніемъ мѣди въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Она образуетъ большіе кристаллы, триклиномѣрной системы, голубаго цвѣта. Она слегка вывѣтривается на воздухѣ; при 100° отдаетъ 4 частицы воды, пятая же частица выдѣляется только выше 200°. Безводная соль безцвѣтна, жадно поглощаетъ влагу и синѣетъ, переходя въ водную соль.

Подобно сѣрнымъ солямъ металловъ группы магнія, сѣрно-мѣдная соль способна образовать съ сѣрно-каліевой и аммоніевой солями двойныя соли, кристаллизующіяся съ $6H_2O$ (напр. $CuSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$), которыя вполнѣ сходны и изоморфны съ соотвѣтствующими двойными солями изъ группы магнія (ср. стр. 328).

Сѣрно-мѣдная соль употребляется преимущественно въ *гальванопластикѣ*. Если дѣйствовать на растворъ соли гальваническимъ токомъ, то, какъ мы уже видѣли, (стр. 272) на электро-отрицательномъ полюсѣ выдѣляется мѣдь, отлагающаяся равномѣрнымъ слоемъ на соединенные съ электродомъ предметы или формы.

Если къ раствору сѣрно-мѣдной соли прибавить амміакъ до растворенія образовавшагося сначала осадка водной окиси мѣди, то получается темно-синяя жидкость, изъ которой прибавленіемъ крѣпкаго спирта выдѣляется темно-синій кристаллическій порошокъ состава $CuSO_4.4NH_3.H_2O$. При нагрѣваніи до 150° соль эта отдаетъ воду и $2NH_3$ и превращается въ соединеніе $CuSO_4.2NH_3$. Принимаютъ, что эти тѣла суть аммоніевыя соли, въ которыхъ часть аммоніеваго водорода замѣщена

мѣдью, почему ихъ и называютъ *купраммонiевыми соединенiями*, напр.

$$Cu\begin{matrix} NH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH_3 \end{matrix}SO_4$$

Сѣрно-купраммонiевая соль.

Другiя растворимыя мѣдныя соли съ амміакомъ даютъ подобныя соединенiя.

Азотно-мѣдная соль $Cu(NO_3)_2$ кристаллизуется съ 3 и 6-ю частицами воды, имѣетъ темно-синiй цвѣтъ и легко растворима въ водѣ и спиртѣ. При накаливанiи она разлагается, превращаясь въ окись мѣди.

Угле-мѣдная соль. Средняя соль $CuCO_3$ неизвѣстна. Если къ теплому раствору мѣдной соли прибавить углетрiевой соли, то выдѣляется *основная соль*, $CuCO_3.Cu(OH)_2$ или $CO\begin{matrix} \diagup O.Cu.OH \\ \diagdown O.Cu.OH \end{matrix}$ въ видѣ зеленаго осадка. Въ самородномъ состоянiи эта соль образуетъ минералъ *малахитъ*, встрѣчаемый значительными массами въ Сибири.

Другая основная угольная соль состава $2CuCO_3.Cu(OH)_2$ образуетъ минералъ *лазурь* или *мѣдную синь*.

Мышьяковисто-мѣдная соль $Cu_3(AsO_3)_2$ выдѣляется въ видѣ прекраснаго зеленаго осадка, если смѣшать растворы мѣдной соли и мышьяковистой соли. Подъ названiемъ *зелени Шеэле* она употреблялась прежде какъ краска, подобно нѣкоторымъ другимъ мышьяковистомѣднымъ соединенiямъ. Нынѣ же эти зеленыя краски, по чрезвычайной ядовитости ихъ замѣнены другими безвредными, к. т. зеленью Гинье и анилиновыми красками.

Сѣрнистая мѣдь CuS выдѣляется дѣйствiемъ сѣроводора на растворы солей окиси мѣди въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ. На воздухѣ, въ влажномъ состоянiи, она легко окисляется въ сѣрно-мѣдную соль. При накаливанiи въ струѣ водорода переходитъ въ полу-сѣрнистую мѣдь Cu_2S.

Сплавы мѣди. Чистая мѣдь весьма тягуча, и хорошо плющится и вытягивается, но она не можетъ быть отлита въ формы, такъ какъ неравномѣрно остываетъ и не наполняетъ формы. Сплавы же мѣди хорошо отливаются и обладаютъ еще другими цѣнимыми въ техникѣ свойствами. Главнѣйшiе мѣдные сплавы суть слѣдующiе:

Желтая мѣдь или *латунь* состоитъ изъ 2—3 частей мѣди и 1 части цинка, и имѣетъ желтый цвѣтъ; она значительно тверже чистой мѣди. Обыкновенно къ латуни прибавляется 1—2% свинца или олова, чѣмъ облегчается обработка ея на токарномъ станкѣ. *Томбакъ* заключаетъ 15% цинка; цвѣтъ его золотистый.

Бронза состоитъ изъ 70% мѣди и 30% олова. Новая бронза содержитъ обыкновенно также и цинкъ; японская бронза заключаетъ серебро и золото. *Пушечный металлъ* заключаетъ 10% олова; *колокольный* 20% олова; *зеркальный* 33½% олова.

Такъ называемое *новое серебро* или *аргентанъ* представляетъ сплавъ мѣди, цинка и никкеля.

Реакцiи солей окиси мѣди. Водныя мѣдныя соли имѣютъ зеленый или голубой цвѣтъ; безводныя соли почти всѣ безцвѣтны. Всѣ мѣдныя соединенiя, за исключенiемъ сѣрнистой мѣди, растворяются въ амміакѣ съ темно-синимъ окрашиванiемъ, чѣмъ весьма легко открывается присутствiе мѣди въ растворахъ. Если въ растворъ мѣдной соли погрузить кусокъ чистаго желѣза (не окисленнаго) то, выдѣляя металлическую мѣдь, онъ покрывается краснымъ слоемъ мѣди.

Летучiя мѣдныя соединенiя, введенныя въ пламя окрашиваютъ его въ зеленый или голубой цвѣтъ. Спектръ такого пламени характеризуется нѣсколькими голубыми и зелеными линiями.

Серебро.

$Ag = 107,6$

Серебро встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи и въ видѣ рудныхъ соединеній, изъ которыхъ наиболѣе распространены сѣрнистое серебро или *серебряный блескъ* Ag_2S и разнообразныя соединенія его съ сѣрою, мышьякомъ, сурьмою, мѣдью и другими металлами (*красная мѣдная руда* Ag_3SbS_3, *блеклыя руды* и *серебряно-мѣдный блескъ* $CuAgS$). Рѣже встрѣчаются хлористое серебро $AgCl$ (*роговое серебро*), бромистое и іодистое серебро. Кромѣ того, почти въ каждомъ свинцовомъ блескѣ (PbS) заключаются небольшія количества сѣрнистаго серебра. Главныя мѣсторожденія этихъ рудъ находятся въ Америкѣ (въ Чили, Мексикѣ, Калифорніи и въ области скалистыхъ горъ), въ Саксоніи (въ Фрейбергѣ), въ Венгріи, на Алтаѣ и въ Нерчинскѣ.

Металлургія серебра. Металлургическіе процессы выдѣленія серебра изъ рудъ его довольно сложны и разнообразны; спеціальное описаніе ихъ составляетъ предметъ металлургіи. Сѣрнистыя серебряныя руды, по употребляющемуся теперь въ Саксоніи и Богеміи способу, обжигаютъ въ измельченномъ видѣ и сплавляютъ съ кремнеземистыми плавнями. Получаемый, какъ при обработкѣ мѣдныхъ рудъ, *купферштейнъ*, состоящій изъ сѣрнистаго серебра, мѣди и желѣза, сильно обжигаютъ въ пламенныхъ печахъ и извлекаютъ обожженную массу, заключающую окиси желѣза и мѣди, и сѣрно-серебряную соль, водою; изъ воднаго раствора серебро осаждаютъ мѣдью.

Прежде въ Саксоніи для отдѣленія серебра употреблялся процессъ *амальгамаціи*. По этому способу сѣрнистые руды смѣшиваютъ съ хлористымъ натріемъ и обжигаютъ, при чемъ образуется хлористое серебро. Измельченную массу затѣмъ перемѣшиваютъ въ вращающихся бочкахъ съ желѣзными опилками и водою. При этомъ желѣзо вытѣсняетъ металлическое серебро изъ хлористаго серебра: $2AgCl + Fe = FeCl_2 + 2Ag$. Выдѣленное серебро, для отдѣленія отъ другихъ веществъ, обработываютъ ртутью, образующую съ серебромъ жидкую амальгаму; при накаливаніи амальгамы, ртуть улетучивается и остается серебро: Въ Мексикѣ и Перу, при недостаткѣ топлива, операцію хлорированія серебра производятъ мокрымъ путемъ, перемѣшивая руды съ хлористымъ натріемъ и съ сѣрномѣдной солью, въ присутствіи воды. Образуется полухлористая мѣдь, которая съ сѣрнистымъ серебромъ даетъ хлористое серебро: $2CuCl + Ag_2S = Cu_2S + AgCl$.

Процессъ извлеченія серебра изъ свинцоваго блеска слѣдующій. Сначала изъ свинцовой руды, по способу изложенному при свинцѣ, получаютъ металлическій свинецъ. При этомъ все серебро, заключавшееся въ рудѣ переходитъ въ свинецъ и можетъ быть извлекаемо изъ послѣдняго съ выгодою, даже въ количествѣ 0,01 процента. Металлическій свинецъ затѣмъ сплавляютъ и даютъ ему медленно охладиться. При охлажденіи выкристаллизовывается сначала чистый свинецъ, а въ жидкости остается болѣе легкоплавкій сплавъ свинца съ серебромъ. Кристаллы чистаго свинца вычерпываютъ, а съ сплавомъ повторяютъ операцію, пока онъ не содержитъ 1 процентъ серебра. Эту операцію называютъ *патинсованіемъ*. Обогащенный серебромъ сплавъ затѣмъ подвергаютъ *купелированію*, т. е. его сплавляютъ при доступѣ воздуха въ пламенныхъ печахъ, *подъ* которыхъ состоитъ изъ весьма пористой массы, приготовляемой изъ смѣси костяной и древесной золы. Тогда свинецъ окисляется въ окись свинца, или глетъ, который, будучи легкоплавкимъ, всасывается пористой *капелью*; серебро-же, не способное окисляться при накаливаніи, остается на подѣ въ металлическомъ состояніи.

Встрѣчаемое въ общежитіи серебро никогда небываетъ чисто; но содержитъ всегда, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, мѣдь и слѣды другихъ металловъ. Для полученія химически чистаго серебра, дѣльное серебро растворяютъ въ азотной кислотѣ, и изъ получаемой соли осаждаютъ соляной кислотою хлористое серебро ($AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$). Послѣднее затѣмъ возстановляютъ разными способами: или сплавляя его съ угленатріевой солью, или же перемѣшивая съ водою и цинкомъ или желѣзомъ.

$$2AgCl + Zn = 2Ag + ZnCl_2,$$

причемъ серебро получается въ видѣ темно-сѣраго порошка.

Серебро представляетъ чисто бѣлый весьма блестящій металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 10,5. Оно довольно мягко, весьма тягуче и кристаллизуется въ правильныхъ октаэдрахъ. Серебро плавится около 1000° и превращается въ пламени гремучаго газа въ зеленый паръ. Кислородомъ оно не окисляется и принадлежитъ поэтому къ такъ называемымъ *благороднымъ металламъ*; при дѣйствіи озона оно покрывается тонкимъ слоемъ перекиси. Въ сплав-

ленномъ состоянiи серебро поглощаетъ 22 объема кислорода, не соединяясь однако съ нимъ химически: при остыванiи поглощенный кислородъ снова выдѣляется.

Съ галоидами серебро прямо соединяется; въ сѣроводородѣ оно чернѣетъ, покрываясь слоемъ чернаго сѣрнистаго серебра. Дѣйствiемъ хлороводорода оно покрывается слоемъ хлористаго серебра. При кипяченiи съ крѣпкой сѣрной кислотою образуются сѣрно-серебряная соль и сѣрнистый ангидридъ:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

Лучшимъ растворителемъ серебра служитъ азотная кислота, дѣйствующая уже на холоду и въ разведенномъ состоянiи.

Будучи довольно мягкимъ, серебро въ чистомъ состоянiи не употребляется въ техникѣ, но обыкновенно въ видѣ сплава съ мѣдью, придающей ему большую твердость. Серебряныя монеты, французскiя, германскiя и австрiйскiя состоятъ изъ 90% серебра и 10% мѣди; англiйскiе шиллинги содержатъ 92,5%, серебра, а русскiй рубль содержитъ 86,8% или онъ имѣетъ $83\frac{1}{3}$ пробу. *Пробою* обозначаютъ въ Россiи число золотниковъ чистаго серебра, заключающихся въ 96 золотникахъ сплава. Дѣльное серебро бываетъ 84-й 88 и 91-й пробы. Опредѣленiе пробы серебра производится въ пробирныхъ лабораторiяхъ или титрованнымъ анализомъ (осаждая серебро изъ азотно-кислаго раствора хлористоводородной кислотою) — или же сплавляютъ серебро со свинцомъ въ маленькихъ *капеляхъ* въ муфельной печи, по вышеописанному способу; свинецъ и мѣдь окисляются и всасываются капелью.

Съ кислородомъ серебро образуетъ три соединенiя, но только одно изъ нихъ — окись серебра, способно давать соли.

Окись серебра Ag_2O выдѣляется изъ раствора азотно-серебряной соли ѣдкимъ кали или натромъ, въ видѣ темно бураго, аморфнаго осадка. Она слегка растворима въ

водѣ и окрашиваетъ красную лакмусовую бумагу въ синiй цвѣтъ. Въ этомъ проявляется щелочной характеръ серебра, обнаруживающiйся также въ сильной основности окиси, азотная соль которой, въ различiе отъ солей другихъ тяжелыхъ металловъ, имѣетъ среднюю реакцiю и не дѣйствуетъ на лакмусовую бумагу. При накаливанiи окись распадается на серебро и кислородъ.

Гидрокиси или гидрата серебра AgOH не существуетъ, но водная окись серебра, большею частью, реагируетъ подобно гидрокисламъ.

Если растворъ свѣже осажденной окиси серебра въ крѣпкомъ амміакѣ испарить, то выдѣляются черные кристаллы состава $Ag_2O.2NH_3$, которые въ сухомъ состоянiи, при малѣйшемъ прикосновенiи, весьма сильно вызываютъ — *гремучее серебро.*

Закись или недокись серебра Ag_4O (соотвѣтствующая недокиси натрiя или калiя K_4O), получаемая накаливанiемъ лимонно-серебряной соли, представляетъ черный, весьма непостоянный порошокъ, который легко разлагается на окись серебра и металлическое серебро.

Перекись серебра AgO или Ag_2O_2 образуется, если пропускать озонъ черезъ серебро или окись серебра, или же при разложенiи раствора азотно-серебряной соли электрическимъ токомъ. Она образуетъ черные блестящiе октаэдры и разлагается при 100° на кислородъ и окись серебра.

Солеобразныя соединенiя серебра всѣ исключительно составлены по типу AgX, соотвѣтствуютъ окиси серебра Ag_2O и называются *окисными* соединенiями. Они одинаково составлены какъ закисныя соединенiя ртути HgX и закисныя соединенiя мѣди CuCl, съ которыми они и по физическимъ и по химическимъ свойствамъ проявляютъ много сходства (ср. стр. 345), поэтому правильнѣе было бы назвать ихъ закисными соединенiями. Соединенiй двуатомнаго типа AgX_2, какъ для мѣди и ртути, для серебра не существуетъ, что можетъ быть объясняемо непостоянствомъ ихъ, — подобно тому какъ и свинецъ, весьма сходный съ оловомъ (дающимъ соединенiя SnX_2 и SnX_4), почти исключительно образуетъ соединенiя низшаго типа PbX_2.

Хлористое серебро $AgCl$ въ самородномъ состоянiи образуетъ *роговое серебро*, окристаллизованное въ правильные октаэдры. Въ видѣ бѣлаго, аморфнаго, творожистаго осадка оно выдѣляется изъ растворовъ серебряныхъ солей, дѣйствiемъ соляной кислоты или растворимыхъ хлористыхъ металловъ. Осадокъ плавится при 360° въ жидкость, застывающую въ роговидную массу. Хлористое серебро не растворяется въ кислотахъ; оно нѣсколько растворимо въ растворѣ хлористаго натрiя, а весьма легко въ аммiакѣ, въ синеродистомъ калiѣ и въ сѣрноватисто-натрiевой соли. Изъ аммiачнаго раствора оно кристаллизуется большими правильными октаэдрами. Сухое хлористое серебро поглощаетъ 18% аммiачнаго газа, образуя съ нимъ соединенiе $2AgCl.3NH_3$, которое разлагается снова уже при 38°.

Бромистое серебро $AgBr$ осаждается бромоводородной кислотою или растворимыми бромистыми металлами въ видѣ желтоватаго осадка, вполнѣ похожаго на хлористое серебро; оно только трудно растворяется въ аммiакѣ. При нагрѣванiи въ струѣ хлора оно превращается въ хлористое серебро.

Iодистое серебро AgJ желтаго цвѣта и нерастворимо въ аммiакѣ. Въ крѣпкой HJ кислотѣ легко растворяется; по испаренiи раствора кристаллизуется соединенiе $AgJ.HJ$. Хлоромъ и бромомъ оно превращается при нагрѣванiи въ хлористое и бромистое серебро; обратно дѣйствiемъ iодистаго калiя или iодоводорода, хлористое и бромистое серебро превращаются въ iодистое серебро.

Хлористое, бромистое и iодистое серебро дѣйствiемъ солнечнаго свѣта, а также другихъ химически дѣйствующихъ лучей (какъ напр. пламени фосфора и магнiя) весьма скоро окрашиваются, сначала въ фiолетовый, а затѣмъ въ черный цвѣтъ,—при чемъ, вѣроятно образуются соединенiя Ag_2X. Въ такомъ измѣненномъ состоянiи эти вещества обладаютъ способностью осаждать и фиксировать въ себѣ металлическое серебро;—на этомъ основано употребленiе ихъ въ фотографiи.

Въ фотографiи сначала приготовляютъ *негативъ*. Стеклянную пластинку обливаютъ коллодiумомъ (растворомъ пироксилина въ эфирѣ), въ которомъ растворены галоидныя соли калiя или кадмiя. По испаренiи эфира пластинка покрывается тонкимъ слоемъ коллодiума, удерживающимъ галоидныя соединенiя на стеклѣ. Затѣмъ стекло погружаютъ въ ванну съ растворомъ азотно-серебряной соли, при чемъ образуются галоидно-серебряныя соли. Приготовленную такимъ образомъ пластинку подвергаютъ въ камерѣ дѣйствiю свѣта. По выставленiи пластинку опускаютъ въ растворъ пирогалловой кислоты или сѣрно-желѣзистой соли. Этими веществами возстановляется металлическое серебро, фиксирующееся на измѣненныхъ свѣтомъ мѣстахъ (процессъ проявленiя). Затѣмъ пластинку опускаютъ въ растворъ синеродистаго калiя, который растворяетъ галоидное серебро, неизмѣненное свѣтомъ, оставляя металлическое серебро нетронутымъ (процессъ укрѣпленiя). Получаемый такимъ образомъ негативъ, на мѣстахъ измѣненныхъ свѣтомъ, покрытыхъ слоемъ серебра, а на остальныхъ мѣстахъ, соотвѣтствующихъ тѣнямъ изображенныхъ предметовъ, прозраченъ. Копированiе негатива на бумагу производится вполнѣ сходными процессами.

Синеродистое серебро $AgCN$ выдѣляется изъ растворовъ серебряныхъ солей дѣйствiемъ синеродистаго калiя, въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка, неизмѣняющагося на воздухѣ. Оно легко растворяется въ аммiакѣ и въ синеродистомъ калiи, образуя съ послѣднимъ двойную соль $AgCN.KCN$. Соединенiе это служитъ для *гальваническаго серебренiя* другихъ металловъ, на которыхъ выдѣляемое изъ него гальваническимъ токомъ металлическое серебро осаждается равномѣрнымъ, весьма крѣпко-пристающимъ, слоемъ.

Азотно-серебряная соль $AgNO_3$, получаемая растворенiемъ чистаго серебра въ нѣсколько разведенной азотной кислотѣ, кристаллизуется изъ воднаго раствора большими ромбическими таблицами. Она растворяется въ 1 части воды (при средней температурѣ) и въ 4 частяхъ спирта. Плавится при 200°, при дальнѣйшемъ накаливанiи выдѣляетъ кислородъ и превращается въ азотисто-серебряную соль, которая затѣмъ разлагается на азотъ, кислородъ и металлическое серебро. На солнечномъ свѣтѣ и въ прикосновенiи съ органическими веществами азотно-серебряная соль чернѣетъ, возстановляясь въ металлическое серебро. Вслѣдствiе этого свойства, она служитъ въ медицинѣ для прижиганiя ранъ; для этой цѣли она

обыкновенно употребляется отлитая въ видѣ палочекъ, и носитъ названіе *ляписа* или *адскаго камня.*

При раствореніи дѣльнаго серебра получается смѣсь солей азотно-мѣдной и азотно-серебряной. Для отдѣленія изъ смѣси серебряной соли, ее сплавляютъ при температурѣ темно-краснаго каленія, отчего мѣдная соль разлагается на окись мѣди, а серебряная соль остается неизмѣненною и можетъ быть извлечена водою (ср. стр. 354).

Азотисто-серебряная соль $AgNO_2$ осаждается изъ крѣпкаго раствора азотно-серебряной соли дѣйствіемъ азотисто-каліевой соли; она кристаллизуется иглами и трудно растворима въ водѣ.

Сѣрно-серебряная соль Ag_2SO_4, получаемая раствореніемъ серебра въ горячей сѣрной кислотѣ, образуетъ небольшіе ромбическіе кристаллы; трудно растворима въ водѣ и изоморфна съ безводной сѣрно-натріевой солью.

Сѣрнистая соль Ag_2SO_3 выдѣляется въ видѣ творожистаго осадка, если къ раствору азотно-серебряной соли прибавить сѣрнистой кислоты. Она чернѣетъ на свѣтѣ и разлагается уже при 100°.

Сѣрнистое серебро Ag_2S въ самородномъ состояніи образуетъ *серебряный блескъ*, окристаллизованный въ правильные октаэдры и окрашенный въ черный цвѣтъ. Осаждая серебряную соль сѣроводородомъ, его получаютъ въ видѣ чернаго аморфнаго осадка. При осторожномъ накаливаніи на воздухѣ, оно переходитъ въ сѣрно-серебряную соль. Сѣрнистое серебро нерасторимо въ водѣ и амміакѣ, и довольно трудно въ азотной кислотѣ.

Серебреніе. Когда серебро содержитъ больше 15 процентовъ мѣди, то оно получаетъ желтоватый цвѣтъ. Чтобы придать такому серебру и выдѣлываемымъ изъ него предметамъ чистый бѣлый цвѣтъ, ихъ подвергаютъ *отбѣлкѣ*. Для этого сплавъ накаливаютъ до краснаго каленія; тогда мѣдь окисляется и можетъ быть извлекаема разведенной сѣрной кислотою. Матовую поверхность серебра затѣмъ полируютъ.

Серебреніе разныхъ сплавовъ (аргентана, новаго серебра) производится обыкновенно или огненнымъ или гальваническимъ путемъ. При серебреніи чрезъ огонь, предметъ покрываютъ серебряной альмагамою и накаливаютъ въ печи. Ртуть возгоняется, а матовую серебряную поверхность полируютъ.

Серебреніе гальваническимъ путемъ вытѣснило почти всѣ другіе способы. Оно основано на гальваническомъ разложеніи раствора двойной синеродистой соли $AgCN.KCN$, при чемъ серебро выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ, на соединенныхъ съ электродомъ металлическихъ поверхностяхъ.

Для серебренія стекла его покрываютъ слоемъ амміачнаго раствора серебра, смѣшаннаго съ органическими веществами (к. т. альдегидъ, молочный сахаръ, винная кислота), способными возстановлять серебро. При опредѣленныхъ условіяхъ температуры и разбавленія, выдѣляемое серебро отлагается на стеклѣ равномѣрнымъ зеркальнымъ слоемъ.

Серебро характеризуется въ растворимыхъ соляхъ способностью осаждаться галоидными кислотами и солями; хлористое серебро легко растворимо въ амміакѣ. Цинкъ, желѣзо, мѣдь, ртуть выдѣляютъ изъ растворовъ серебряныхъ солей, а также изъ многихъ нерастворимыхъ соединеній (к. т. изъ $AgCl$) металлическое серебро.

Золото.

$Au = 197$ *).

Золото (Aurum) почти исключительно встрѣчается въ природѣ въ металлическомъ состояніи, вкрапленнымъ въ нѣкоторыхъ кварцевыхъ горныхъ породахъ. Раздробленіемъ и размываніемъ этихъ породъ образовались золотоносныя отложенія называемыя *золотыми розсыпями.* Къ богатѣйшимъ мѣстамъ рожденія золота принадлежатъ Калифорнія, Австралія, Южная Африка, Уралъ и многія мѣстности Сибири. Добываніе золота производится промываніемъ текучей водою раздробленныхъ кварцовыхъ породъ или розсыпей, при чемъ легкія частицы уносятся, а крупинки золота, вслѣдствіе тяжеловѣсности ихъ, остаются на мѣстѣ.

*) Атомный вѣсъ золота по довольно старымъ изслѣдованіямъ (1850) опредѣленъ былъ $= 196,2$ ($Pt = 196,7$); однако положеніе, занимаемое золотомъ въ періодической системѣ, указываетъ съ большей вѣроятностью, что атомный вѣсъ его долженъ быть нѣсколько больше—около 197.

Самородное золото почти всегда содержитъ серебро, а иногда и другіе металлы, к. т. мѣдь и свинецъ. Для отдѣленія серебра металлъ обыкновенно (на монетныхъ дворахъ) кипятятъ съ сѣрной кислотою, при чемъ серебро растворяется, а золото остается не измѣненнымъ. Отдѣленіе серебра сѣрной кислотою только тогда бываетъ полное, когда серебро преобладаетъ въ сплавѣ; въ противномъ случаѣ, часть серебра остается при золотѣ. Поэтому къ небогатымъ серебромъ сплавамъ приплавляютъ столько серебра, чтобы оно составляло около $^3/_4$ по вѣсу сплава (*квартованіе золота*). Отъ мѣди и свинца золото отдѣляютъ купелированіемъ (стр. 357).

Чистое золото мягко какъ свинецъ, имѣетъ ярко-желтый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 19,32. Оно весьма ковко и тягуче; тонкіе золотые листочки просвѣчиваютъ зеленымъ цвѣтомъ. Оно плавится около 1100° въ свѣтлозеленую прозрачную жидкость. Дѣйствіемъ кислорода, даже при накаливаніи, оно не измѣняется. Кислоты также не дѣйствуютъ на золото; только смѣсью крѣпкихъ соляной и азотной кислотъ (*царская водка*) оно растворяется въ хлорное соединеніе. Изъ этихъ растворовъ золото выдѣляется почти всѣми металлами и весьма многими возстановляющими веществами (к. т. желѣзнымъ купоросомъ, щавелевой кислотою) въ видѣ темно-бураго порошка, просвѣчивающаго зеленоватымъ цвѣтомъ.

Чистое золото весьма мягко и легко стирается, поэтому въ практикѣ употребляются сплавы его (съ серебромъ или мѣдью), обладающіе большей твердостью. Мѣдные сплавы имѣютъ красноватый оттѣнокъ, а серебряные блѣднѣе чистаго золота. Золотыя монеты, французскія, англійскія и германскія, заключаютъ 90% золота и 10% мѣди. Золотые предметы въ Россіи обыкновенно бываютъ 56-й пробы (ср. стр. 358).

По величинѣ атомнаго вѣса золото принадлежитъ къ группѣ мѣди и серебра; съ другой стороны оно составляетъ переходъ отъ платины къ ртути (ср. стр. 345). Этими двоякими отношеніями до значительной степени

опредѣляется его характеръ и типы его соединеній (ср. таллій). Подобно мѣди и серебру, золото образуетъ соединенія типа $\overset{I}{Au}X$, называемыя *закисными*, сходныя съ соотвѣтствующими соединеніями первыхъ двухъ металловъ. Кромѣ того оно даетъ еще окисныя соединенія $\overset{III}{Au}X_3$, въ которыхъ проявляется кислотный характеръ трехатомнаго типа (ср. стр. 347); гидроокись золота $Au(OH)_3$ образуетъ соли только съ основаніями. Съ другой стороны эти окисныя соединенія показываютъ нѣкоторое сходство съ высшими соединеніями металловъ послѣдняго большаго періода: платины (PtX_4), ртути (HgX_2), таллія (TlX_3) и свинца (PbX_4).

Закисныя соединенія золота.

Одно-хлористое золото $AuCl$, образующееся нагрѣваніемъ хлорнаго золота ($AuCl_3$) до 150° представляетъ бѣлый, нерастворимый въ водѣ порошокъ. При накаливаніи оно распадается на золото и хлоръ; при кипяченіи съ водою разлагается на $AuCl_3$ и Au.

Іодистое золото AuJ выдѣляется въ видѣ желтаго порошка при дѣйствіи іодистаго калія на растворъ $AuCl_3$.

$$AuCl_3 + 3KJ = AuJ + J_2 + 3KCl.$$

Если окись золота или сѣрнистое золото растворить въ синеродистомъ каліи, то получается растворъ *двойной соли* синеродистаго золота и синеродистаго калія $AuCN.KCN$. Она кристаллизуется большими безцвѣтными призмами, легко растворимыми въ водѣ. Изъ этого соединенія многими металлами, а также гальваническимъ токомъ, выдѣляется металлическое золото; почему эта соль и служитъ для гальваническаго золоченія, которое почти вполнѣ вытѣснило способъ золоченія чрезъ огонь (ср. стр. 362).

Закись золота Au_2O получается при дѣйствіи ѣдкаго кали на однохлористое золото, въ видѣ фіолетоваго порошка, при 100° она разлагается на золото и кислородъ.

Изъ кислородныхъ солей закиси золота извѣстны только нѣкоторыя двойныя соли.

Окисныя соединенія золота.

Трех-хлористое или **хлорное золото** $AuCl_3$ есть наиболѣе употребительное соединеніе золота. Оно образуется при раствореніи золота въ царской водкѣ; или же прямымъ дѣйствіемъ хлора на золото. При испареніи раствора, оно получается въ видѣ красно-бурой кристаллической массы, расплывающейся на воздухѣ, при 150° оно разлагается на $AuCl$ и Cl_2. Оно легко растворяется въ спиртѣ и эфирѣ.

Хлорное золото (подобно хлорной платинѣ) образуетъ съ многими хлористыми металлами хорошо кристаллизующіяся двойныя соли, напр. $AuCl_3.KCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ и $AuCl_3.NH_4Cl + H_2O$.

Если растворъ хлорнаго золота нагрѣвать съ обожженной магнезіею, то получается бурый осадокъ, изъ котораго крѣпкая азотная кислота извлекаетъ всю магнезію, оставляя бурый порошокъ **окиси золота** Au_2O_3, которая уже при 100° разлагается на кислородъ и золото. Если получаемый магнезіею осадокъ, обработывать не крѣпкой, но разведенной кислотою, то остается **гидратъ золота** $Au(HO)_3$, въ видѣ-желто-краснаго порошка. Какъ окись такъ и гидратъ нерастворимы въ водѣ и кислотахъ, но, обладая кислотными свойствами, легко растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ. Вслѣдствіе этой кислотности, гидратъ золота названъ также *золотой кислотою*. Соли золотой кислоты называемыя *ауратами*, составлены по формулѣ $MeAuO_2$ и производятся, отъ **мета-кислоты** $HAuO_2 = AuO.OH$.

Каліевая соль или *калій-ауратъ* $KAuO_2 + 3H_2O$ кристаллизуется изъ раствора окиси золота въ ѣдкомъ кали, въ видѣ свѣтло-желтыхъ иголъ, легко растворимыхъ въ водѣ; растворъ имѣетъ щелочную реакцію. Изъ этого раствора многія металлическія соли осаждаютъ соотвѣтствующіе аураты ($KAuO_2 + AgNO_3 = AgAuO_2 + KNO_3$). Осадокъ получаемый дѣйствіемъ магнезіи на растворъ хлорнаго азота (см. выше), представляетъ магніевую соль золотой кислоты $Mg(AuO_2)_2$.

Соли окиси золота съ кислотами еще не получены.

Сѣрнистое золото Au_2S_3 осаждается изъ растворовъ золота сѣроводородомъ въ видѣ черно-бураго осадка. Оно растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя съ ними сульфосоли (ср. стр. 217).

Если къ раствору хлорнаго золота прибавить растворъ двухлористаго олова ($SnCl_2$), то при опредѣленныхъ условіяхъ, получается пурпуровый осадокъ, называемый *кассіевымъ пурпуромъ*; это, вѣроятно, смѣсь оловянныхъ солей закиси золота и закиси олова. Тѣло это употребляютъ для окраски фарфора въ красный цвѣтъ.

Если окись золота облить амміакомъ, то получается бурый порошокъ, который, будучи высушенъ, при нагрѣваніи и отъ удара весьма сильно взрываетъ—*гремучее золото*.

Присутствіе золота въ растворахъ весьма легко открывается образованіемъ кассіеваго пурпура и возстановленіемъ золота въ металлическомъ состояніи дѣйствіемъ желѣзнаго купороса или щавелевой кислоты (стр. 364).

Порядокъ, въ которомъ разсматриваютъ металлы, отчасти произвольно можетъ быть измѣненъ, смотря по аналогіямъ, которыя желаютъ выставить, — такъ какъ сходство соединеній ихъ опредѣляется не только природою металла, но и типами, по которымъ они составлены (ср. стр. 337). Мы обращаемся теперь къ разсмотрѣнію свинца и висмута. Оба эти металла съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ, образуютъ послѣдніе члены ихъ группъ: свинецъ принадлежитъ къ группѣ кремнія и олова, а висмутъ къ группѣ мышьяка и сурьмы (ср. стр. 153 и 134). Подобно другимъ высшимъ членамъ аналогичныхъ

группъ (золоту и ртути) они нѣсколько различаются отъ низшихъ членовъ; однако въ свинцѣ и висмутѣ групповой характеръ проявляется болѣе ясно, чѣмъ въ золотѣ и ртути. Съ другой стороны свинецъ и висмутъ принадлежатъ къ третьему большому періоду элементовъ (Pt. Au, Hg, Tl, Pb, Bi — ср. стр. 244), которыя проявляютъ между собою нѣкоторыя сходства и постепенныя измѣненія во всемъ ихъ содержаніи (ср. таллій).

Свинецъ.

Pb = 206,4.

Свинецъ (Plumbum), извѣстный еще въ древности (сатурнъ), встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *свинцоваго блеска* PbS. Изъ болѣе распространенныхъ другихъ его рудъ упомянемъ *бѣлую свинцовую руду* ($PbCO_3$), *красную свинцовую руду* ($PbCrO_4$) и *желтую свинцовую руду* ($PbMoO_4$ — молибденовая соль).

Добываніе металлическаго свинца производится преимущественно изъ свинцоваго блеска, по слѣдующимъ двумъ способамъ. Свинцовый блескъ перемѣшиваютъ съ кусками желѣза или чугуна, и сплавляютъ въ отражательныхъ печахъ; при этомъ желѣзо отнимаетъ сѣру и выплавляется свинецъ. По другому способу, свинцовый блескъ обжигаютъ сначала при доступѣ воздуха, а затѣмъ сильно накаливаютъ, устраняя доступъ воздуха. При обжиганіи часть сѣрнистаго свинца окисляется въ окись свинца и сѣрно-свинцовую соль:

$$PbS + 3O = PbO + SO_2$$

$$\text{и } PbS + 4O = PbSO_4,$$

а при накаливаніи образовавшіяся окись и сѣрная соль взаимнодѣйствуютъ съ избыткомъ неизмѣненнаго сѣрнистаго свинца по уравненіямъ:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$

$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Металлическій свинецъ имѣетъ синевато-сѣрый цвѣтъ, весьма мягокъ и тягучъ. Въ свѣжемъ разрѣзѣ онъ обладаетъ яркимъ блескомъ, но, пролежавъ на воздухѣ дѣлается матовымъ, покрываясь слоемъ окисловъ. Удѣльный вѣсъ его 11,37. Онъ плавится при 325° и возгоняется нѣсколько при бѣлокалильномъ жарѣ. Накаленный на воздухѣ, онъ сгараетъ въ окись свинца.

Въ прикосновеніи съ чистой водою и воздухомъ свинецъ окисляется въ гидратъ $Pb(OH)_2$, который нѣсколько растворимъ въ водѣ. Но когда вода содержитъ угольный ангидридъ и минеральныя соли, хотя въ маломъ количествѣ — какъ въ природныхъ водахъ—то свинецъ не разлагается, но покрывается не растворимымъ въ водѣ слоемъ угольной или сѣрной соли. (При избыткѣ угольнаго ангидрида угле-свинцовая соль нѣсколько растворима въ водѣ). Эти отношенія весьма важны для практики, такъ какъ для водопроводовъ часто употребляются свинцовыя трубы.

Сѣрная и соляная кислоты, по причинѣ нерастворимости свинцовыхъ солей ихъ, мало дѣйствуютъ на свинецъ; въ азотной же кислотѣ свинецъ легко растворяется.

Цинкъ, олово и желѣзо выдѣляютъ металлическій свинецъ изъ растворовъ солей его. Если въ разведенный растворъ уксусно-свинцовой соли повѣсить цинковую пластинку, то на ней выдѣляется свинецъ, въ видѣ вѣтвистой массы, состоящей изъ сросшихся кристалликовъ (*свинцовое, сатурново дерево*).

Сплавы свинца. Сплавъ свинца и олова, въ равныхъ частяхъ по вѣсу, плавится при 186°, (Sn при 228° и Pb при 325°) и употребляется для спаиванія металловъ (*припой*). Сплавъ заключающій 20—25% сурьмы довольно крѣпокъ и употребляется для типографскихъ литеръ (*типографскій металлъ*).

Свинецъ принадлежитъ къ группѣ кремнія и олова.

Подобно олову онъ образуетъ два ряда соединеній по типамъ $\overset{II}{Pb}X_2$ и $\overset{IV}{Pb}X_4$. Но между тѣмъ какъ для олова соединенія SnX_4 болѣе постоянны, чѣмъ составленныя по типу SnX_2 для свинца, наоборотъ, соединенія типа PbX_2 (въ которыхъ свинецъ двуатоменъ) болѣе прочны и существуютъ почти исключительно передъ соединеніями типа PbX_4. Четырехатомность свинца проявляется только въ его металло-органическихъ соединеніяхъ (напр. въ $Pb(CH_3)_4$, $Pb(C_2H_5)_4$, $Pb(C_2H_5)_3.OH$, разсматриваемыхъ въ органической химіи), да еще въ двуокиси свинца PbO_2. Эта двуокись мало постоянна, не образуетъ кислотныхъ солей, и при дѣйствіи кислотъ легко отдаетъ кислородъ, превращаясь въ соли **окиси** свинца PbO. Она поэтому относится какъ перекись, подобно перекиси барія BaO_2, и поэтому названа была *перекисью свинца*. Но болѣе внимательное изученіе ея свойствъ показываетъ полную аналогію ея съ двуокисями четырехатомнымъ элементовъ олова и кремнія (SnO_2 и SiO_2). Мы видѣли, что эти двуокиси имѣютъ кислотный характеръ и что онѣ суть кислотные ангидриды. Сопоставляя SiO_2 SnO_2 и PbO_2 мы замѣчаемъ совершенно послѣдовательное измѣненіе ихъ свойствъ. Двуокись олова менѣе кислотна, менѣе постоянна, чѣмъ кремневый ангидридъ (SiO_2). Двуокись свинца еще менѣе кислотна, но она все таки способна образовать съ ѣдкими щелочами соли (напр, PbO_3K_2), сходныя съ солями оловянной кислоты (SnO_3K_2). Поэтому перекись свинца слѣдуетъ разсматривать какъ ангидридъ свинцовой кислоты (PbO_3H_2).

Обыкновеннѣйшія соединенія свинца составлены по типу PbX_2 и называются *окисными*. Онѣ сходны въ нѣсколько отдаленной степени съ закисными соединеніями олова, но представляютъ гораздо большее сходство съ соединеніями барія; большая часть свинцовыхъ солей изоморфна съ баріевыми солями, — сѣрная соль обоихъ нерастворима

Окись свинца PbO получается обжиганіемъ свинца на воздухѣ. Будучи сплавлена, она застываетъ въ красновато-желтую массу, которая разсыпается на ромбическія

чешуйки; въ такомъ состояніи она называется *глетомъ*. При осторожномъ обжиганіи свинца или же при накаливаніи гидрата или азотной соли свинца, окись свинца получается въ видѣ желтаго порошка и называется въ практикѣ *массикотомъ*.

Окись свинца имѣетъ сильно основныя свойства: она притягиваетъ на влажномъ воздухѣ угольный ангидридъ и сообщаетъ водѣ, растворяясь въ ней, нѣсколько щелочную реакцію. Подобно другимъ сильнымъ основаніямъ она обмыливаетъ жиры; съ льнянымъ масломъ образуетъ олифу.

Гидроокись свинца $Pb(OH)_2$ осаждается ѣдкими щелочами изъ растворовъ свинцовыхъ солей, въ видѣ бѣлаго объемистаго осадка. Она нѣсколько растворима въ водѣ, придавая ей щелочную реакцію, и жадно притягиваетъ угольный ангидридъ, образуя угольную соль.

Если окись свинца накаливать на воздухѣ продолжительное время при температурѣ 300° — 400°, то она поглощаетъ кислородъ и превращается въ ярко-красный порошокъ, называемый **сурикомъ**. Составъ его обыкновенно выражается формулою Pb_3O_4. Его можно разсматривать какъ соединеніе окиси свинца съ перекисью ($Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$). Если сурикъ обработывать нѣсколько разведенною азотною кислотою, то окись свинца растворяется и остается нерастворимый въ азотной кислотѣ, чернобурый аморфный порошокъ—**перекись свинца** PbO_2. При дѣйствіи на эту перекись соляной кислоты выдѣляется хлоръ и образуется хлористый свинецъ:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Сѣрная кислота выдѣляетъ изъ нея кислородъ, образуя сѣрную соль окиси свинца ($PbSO_4$). Сѣрнистый ангидридъ соединяется съ нею съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла, образуя сѣрную соль: $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$. При накаливаніи перекись свинца отдаетъ половину кислорода и переходитъ въ окись свинца.

Мы уже видѣли, что перекись свинца подобно двуокиси олова имѣетъ кислотный характеръ. Если перекись свинца нагрѣвать съ

*

крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали, то она растворяется, а по охлажденіи раствора выдѣляется въ большихъ кристаллахъ *свинцово-каліевая соль* $PbO_3K_2 + 3H_2O$, вполнѣ сходная съ оловянно-каліевой солью $SnO_3K_2 + 3H_2O$. Если къ раствору этой соли въ ѣдкомъ кали прибавить щелочной растворъ окиси свинца, то выдѣляется желтый или красный осадокъ состава $Pb_2O_3 + 3H_2O$. Соединеніе это представляетъ свинцовую соль метасвинцовой кислоты PbO_3H_2:

$$Pb_2O_3 = PbO_3Pb$$

Сурикъ же можно разсматривать какъ свинцовую соль нормальной свинцовой кислоты $Pb(OH)_4$, соотвѣтствующей $Sn(OH)_4$ и $Si(OH)_4$:

$$Pb_3O_4 = PbO_4Pb_2.$$

Хлористый свинецъ $PbCl_2$ выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка, если къ раствору соли свинца прибавить растворимую хлористую соль или HCl. Въ холодной водѣ онъ почти нерастворимъ, но растворяется въ 30 частяхъ горячей воды; изъ этого раствора она кристаллизуется бѣлыми, блестящими иглами. При краснокалильномъ жарѣ онъ плавится и застываетъ въ бѣлую роговидную массу.

Іодистый свинецъ PbJ_2 получается подобно хлористому свинцу въ видѣ желтаго осадка, весьма трудно растворимаго въ водѣ. Изъ горячаго раствора онъ кристаллизуется блестящими желтыми листочками гексагональной системы.

Азотно-свинцовая соль $Pb(NO_3)_2$, получаемая раствореніемъ свинца въ разведенной азотной кислотѣ, кристаллизуется въ правильныхъ октаэдрахъ (подобно баріевой соли) и растворяется въ 8 частяхъ воды. При красномъ жарѣ она плавится и разлагается на PbO, кислородъ и NO_2.

Сѣрно-свинцовая соль $PbSO_4$ встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала *свинцоваго купороса* въ безводныхъ ромбическихъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ тяжелымъ шпатомъ ($BaSO_4$). Она выдѣляется въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка, при дѣйствіи сѣрной кислоты на растворы свинцовыхъ солей. Въ водѣ весьма трудно растворима; въ крѣпкой сѣрной кислотѣ она растворяется

нѣсколько. Накаленная съ углемъ, она разлагается по уравненію:

$$PbSO_4 + 2C = PbS + 2CO_2.$$

Угле-свинцовая соль $PbCO_3$ въ самородномъ состояніи образуетъ бѣлую свинцовую руду. Она осаждается въ видѣ бѣлаго осадка, если къ азотно-свинцовой соли прибавить угле-аммоніевой соли. Углекаліевая и натріевая соли осаждаютъ основную соль, составъ которой измѣняется, смотря по температурѣ и крѣпости раствора. Подобная основная соль, имѣющая обыкновенно составъ $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ *) добывается въ большихъ размѣрахъ дѣйствіемъ угольнаго ангидрида на уксусно-свинцовую соль и носитъ въ практикѣ названіе *свинцовыхъ бѣлилъ*.

Добываніе свинцовыхъ бѣлилъ производится по двумъ способамъ. По старому *голландскому способу*, свернутые свинцовые листы вставляютъ въ глиняные горшки, обливаютъ разведенной уксусной кислотою, закрываютъ горшки навозомъ и оставляютъ на продолжительное время. Тогда дѣйствіемъ уксусной кислоты на свинецъ образуется основная уксусно-свинцовая соль, которая угольнымъ ангидридомъ, выдѣляющимся при гніеніи навоза, превращается въ основную угольную соль. Такой рутинный способъ вытѣсненъ теперь почти вполнѣ болѣе раціональнымъ, такъ называемымъ *французскимъ способомъ*. Растворяя глетъ въ уксусной кислотѣ, получаютъ основную соль и разлагаютъ ее струею угольнаго ангидрида.

Свинцовыя бѣлила употребляются для приготовленія бѣлой масляной краски. Такъ какъ онѣ дѣйствуютъ весьма ядовито, и кромѣ того, отъ сѣроводорода чернѣютъ, то ихъ теперь часто замѣняютъ цинковыми бѣлилами, или-же баріевыми бѣлилами (сѣрно-баріевая соль).

Сѣрнистый свинецъ, образующій въ самородномъ состояніи свинцовый блескъ, выдѣляется въ видѣ чернаго аморфнаго осадка, при дѣйствіи сѣроводорода на раство-

---

*) Строеніе ея, можно выразить формулою:

$$\begin{matrix} CO_3 < \begin{matrix} Pb.OH \\ Pb \end{matrix} \\ CO_3 < Pb.OH \end{matrix}$$

ры свинцовыхъ солей. Въ разведенныхъ кислотахъ онъ не растворяется.

Соединенія свинца ядовиты. Растворимыя соли имѣютъ сладковатый, вяжущій вкусъ. Онѣ характеризуются слѣдующими реакціями; сѣроводородъ осаждаетъ изъ нихъ черный сѣрнистый свинецъ; сѣрная кислота даетъ бѣлый осадокъ сѣрной соли; іодистый калій осаждаетъ желтый іодистый свинецъ.

Висмутъ.

Bi = 210.

Висмутъ (Bismuthum) составляетъ одну естественную группу съ сурьмой, мышьякомъ, фосфоромъ и азотомъ, образующими соединенія по типамъ MeX_3 и MeX_5. Мы видѣли, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса этихъ элементовъ, металлоидный характеръ низшихъ членовъ постепенно переходитъ въ металлическій; кислотный характеръ ихъ окисловъ превращается въ основной. Окись сурьмы Sb_2O_3 есть основаніе, а высшая степень окисленія Sb_2O_5 представляетъ кислотный ангидридъ. Въ висмутѣ же вполнѣ уже проявляется металлическій характеръ. Онъ рѣзко отличается отъ предъидущихъ членовъ своею неспособностью образовать водородное соединеніе. Окись висмута Bi_2O_3 есть основаніе, а высшая степень окисленія Bi_2O_5 даетъ съ щелочами только весьма неопредѣленныя соединенія, содержится какъ металлическая перекись и сходна по всему содержанію съ перекисью свинца.

Висмутъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ металлическомъ состояніи, или въ соединеніи съ сѣрою (*висмутовый блескъ*). Онъ добывается изъ этихъ рудъ простымъ выплавленіемъ. Висмутъ представляетъ бѣлый, съ

красноватымъ отливомъ металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 9,9: Онъ весьма хрупокъ и легко превращается въ порошекъ. Онъ кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, близкихъ къ кубу. Плавится при 267° и возгоняется при высокой температурѣ. При обыкновенной температурѣ не измѣняется на воздухѣ; будучи накаленъ, онъ сгараетъ въ желтую окись висмута Bi_2O_3. Въ соляной кислотѣ висмутъ не растворяется; кипящей крѣпкой сѣрной кислотою превращается въ сѣрную соль, съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида. Азотная кислота весьма легко растворяетъ висмутъ уже на холоду.

Растворы солей висмута разлагаются водою: осаждаются нерастворимыя основныя соли, а въ растворѣ остаются кислыя соли.

Хлористый висмутъ $BiCl_3$ образуется при дѣйствіи хлора на нагрѣтый висмутъ, или же при раствореніи висмута въ царской водкѣ. Онъ представляетъ бѣлую, мягкую массу, которая легко плавится и перегоняется. Растворъ его въ соляной кислотѣ мутится отъ прибавленія воды, при чемъ выдѣляется бѣлый кристаллическій осадокъ **хлорокиси висмута** $BiOCl$:

$$BiCl_3 + H_2O = BiClO + 2HCl.$$

Въ такой легкой разлагаемости хлористаго соединенія проявляется еще металлоидный характеръ висмута.

Бромистое и іодистое соединенія, $BiBr_3$ и BiJ_3, весьма сходны съ хлористымъ. Галоидныхъ соединеній типа BiX_5 неизвѣстно.

Окись висмута Bi_2O_3, получаемая сжиганіемъ висмута или накаливаніемъ гидрата, представляетъ желтый, нерастворимый въ водѣ порошокъ.

Нормальный гидратъ висмута $Bi(OH)_3$ въ свободномъ состояніи неизвѣстенъ. Если къ раствору висмутовой соли прибавить ѣдкаго кали, то выдѣляется *гидратъ* $BiO.OH$ въ видѣ бѣлой аморфной массы, нерастворимой въ ѣдкихъ щелочахъ.

Если черезъ растворъ ѣдкаго кали, въ которомъ размѣшана окись висмута, пропускать хлоръ, то выдѣляется

кровяно-красный осадокъ **висмутовой кислоты** $HBiO_3$ или $H_4Bi_2O_7$, которая при слабомъ нагрѣванiи переходитъ въ **висмутовый ангидридъ** Bi_2O_5. При накаливанiи ангидридъ разлагается на Bi_2O_3 и O_2; дѣйствiемъ на него соляной кислоты выдѣляется хлоръ и образуется хлористый висмутъ $BiCl_3$.

Соли окиси висмута производятся или отъ нормальнаго гидрата $Bi(OH)_3$ или отъ метагидрата $BiO.OH$: послѣднiя образуются изъ первыхъ дѣйствiемъ воды.

Азотно-висмутовая соль $Bi(NO_3)_3$, получаемая растворенiемъ висмута въ азотной кислотѣ; кристаллизуется съ $5H_2O$ большими прозрачными таблицами. Въ небольшомъ количествѣ воды она растворяется безъ измѣненiя, избыткомъ же воды растворъ мутится и выдѣляетъ бѣлый творожистый осадокъ, состоящiй изъ основныхъ солей, к. т. $Bi\begin{cases}NO_3\\OH\\OH\end{cases}$; осадокъ этотъ составляетъ употребляемое въ медицинѣ «magisterium bismuthi».

Сѣрно-висмутовая соль $Bi_2(SO_4)_3$; получаемая растворенiемъ висмута въ сѣрной кислотѣ, кристаллизуется мелкими иглами. Угле-висмутовая соль составлена по формулѣ $(BiO)_2CO_3$.

Сѣрнистый висмутъ Bi_2S_3 въ самородномъ состоянiи образуетъ висмутовый блескъ, и осаждается изъ растворовъ солей висмута, дѣйствiемъ сѣроводорода въ видѣ чернаго порошка. Въ отличiе отъ сѣрнистой сурьмы и мышьяка, онъ не способенъ образовать сульфосолей (стр. 216).

Сплавы висмута отличаются большой легкоплавкостью и употребляются для припоевъ. Многiе изъ нихъ плавятся ниже 100°. Такъ сплавъ 4 ч. висмута, 1 ч. кадмiя, 1 ч. цинка и 2 ч. свинца (металлъ Wood'а) плавится уже при 65°.

Металлы алюминiевой группы.

Металлы алюминiй, хромъ, марганецъ, желѣзо, кобальтъ и никкель обыкновенно причисляютъ къ одной группѣ, называемой *желѣзной группою*. Дѣйствительно эти металлы представляютъ весьма много сходства. Всѣ они образуютъ окиси типа R_2O_3:

$$Al_2O_3 \quad Cr_2O_3 \quad Fe_2O_3 \quad Mn_2O_3 \quad Co_2O_3 \quad Ni_2O_3.$$

Послѣднiе три окисла мало постоянны, но первые три весьма прочны, изоморфны и представляютъ почти полную аналогiю по всѣмъ свойствамъ ихъ соединенiй. Гидраты этихъ окисловъ $R_2(OH)_6$ суть основанiя, мало энергичныя, неспособныя соединяться съ слабыми кислотами, к. т. съ угольной и сѣрнистой. Особенно характерны ихъ сѣрныя соли, образующiя съ сѣрно-щелочными солями *двойныя соли*, которыя кристаллизуются съ $24H_2O$, въ правильныхъ октаэдрахъ и называются *квасцами*:

$$Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 24H_2O, \qquad Fe_2(SO_4)_3.Na_2SO_4 + 24H_2O.$$

Алюминiево-калiевые квасцы. Желѣзно-натрiевые квасцы.

Хлористыя соединенiя ихъ составлены по формуламъ:

$$Al_2Cl_6 \quad Cr_2Cl_6 \quad Fe_2Cl_6.$$

Опредѣленiе плотности пара ихъ показываетъ, что частицы ихъ выражаются не простыми формулами $AlCl_3$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, а двойными.

На основанiи этого принимаютъ, что въ окисныхъ соединенiяхъ алюминiя, хрома, марганца, эти металлы четырехатомны; что два атома ихъ, соединяясь между собою двумя единицами сродства, образуютъ одну шестиатомную группу, способную насыщаться 6-ю единицами сродства:

$$\equiv\overset{IV}{Fe}-\overset{IV}{Fe}\equiv \qquad Cl_3\overset{IV}{Fe}-\overset{IV}{Fe}Cl_3.$$

Эти окисныя соединенія, поэтому, составлены аналогично соединеніямъ четырехатомнаго углерода:

$$H_3C - CH_3 \text{ или } Cl_3C - CCl_3.$$

Желѣзо, кромѣ окисныхъ соединеній, образуетъ еще закисныя соединенія, составленныя по типу FeX_2, въ которыхъ желѣзо является двуатомнымъ. Подобныя соединенія даютъ также марганецъ, кобальтъ и никкель; соединенія эти сходны и изоморфны нетолько между собою, но и съ соединеніями металловъ магніевой группы. Такъ сѣрныя соли ихъ кристаллизуются съ $7H_2O$ и образуютъ съ сѣрно-каліевой солью двойныя соли, кристаллизующіяся съ $6H_2O$; напр. $FeSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O$ (срав. стр. 328).

Наконецъ желѣзо, хромъ и марганецъ образуютъ еще высшія кислородныя соединенія, имѣющія кислотный характеръ:

CrO_3	(FeO_3)	MnO_3
K_2CrO_4	K_2FeO_4	K_2MnO_4.
Хромовая соль.	Желѣзная соль.	Марганцовистая соль.

На основаніи всего этого алюминій, хромъ, желѣзо марганецъ, кабальтъ и никкель причисляли къ одной группѣ.

Таковы были воззрѣнія, господствовавшія до послѣдняго времени. Однако, основанная на законѣ періодичности атомныхъ вѣсовъ, естественная система элементовъ выставляетъ разсматриваемыя отношенія въ другомъ свѣтѣ. Мы уже неоднократно видѣли, что характеръ и сходство соединеній опредѣляются весьма часто не сходствомъ металловъ въ отдѣльности, но типомъ (или строеніемъ), по которому соединенія составлены (срав. стр. 337). Поэтому сходства нѣкоторыхъ соединеній недостаточно для того, чтобы причислять металлы къ одной группѣ. Замѣчаемыя сходства разсматриваемыхъ металловъ, въ нѣкоторомъ отношеніи, напоминаютъ сходства существующія между металлами, стоящими въ 9-омъ горизонтальномъ ряду естественной системы.

Алюминій ясно различается отъ хрома и желѣза, и его аналоговъ неспособностью образовать соединенія низшаго и высшаго типовъ. По величинѣ атомнаго вѣса (27,3) алюминій принадлежитъ къ третьей группѣ періодической системы элементовъ, низшимъ членомъ которой является боръ. Элементы этой группы трехатомны (напр. BCl_3, B_2O_3). Трехатомности алюминія повидимому противорѣчитъ то обстоятельство, что галоидныя соединенія алюминія, плотность пара которыхъ опредѣлена, выражаются не формулами $AlCl_3$, $AlBr_3$, но удвоенными формулами Al_2Cl_6, Al_2Br_6. Но мы знаемъ съ другой стороны, что металло-органическія соединенія алюминія сопоставлены формуламъ $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$. Изъ нихъ ясно слѣдуетъ трехатомность алюминія, такъ какъ металлоорганическія соединенія служатъ наиболѣе вѣрнымъ средствомъ для опредѣленія атомности элементовъ (срав. также стр. 370). Существованіе частицъ Al_2Cl_6, Al_2Br_6 поэтому, вѣроятно, слѣдуетъ объяснить полимеризаціею простыхъ частицъ $AlCl_3$ и $AlBr_3$; подобно тому какъ мышьяковистый ангидридъ (As_2O_3) образуетъ полимерную частицу As_4O_6 $(= As_2O_3 . As_2O_3)$.

Отношеніе алюминія къ бору примѣрно такое, какъ отношеніе кремнія къ углероду. Гидратъ бора имѣетъ характеръ слабой кислоты; подобно тому гидратъ алюминія проявляетъ еще слабо кислотныя свойства и способенъ образовать металлическія соли, преимущественно со щелочами. Но основной характеръ гидрата алюминія, хотя довольно слабый (вслѣдствіе большаго атомнаго вѣса алюминія), значительно превышаетъ кислотный. Сходство алюминія и бора проявляется, между прочимъ и въ томъ, что хлористыя соединенія ихъ способны соединяться съ PCl_5 и PCl_3O, образуя соединенія $BCl_3 . PCl_3O$ и $AlCl_3 . PCl_3O$.

---

1. Алюминій.

$$Al = 27,3.$$

Алюминій весьма распространенъ на земной поверхности. Въ видѣ окиси онъ образуетъ окристаллизованные минералы *рубинъ*, *сафиръ*, *корундъ* и, въ менѣе чистомъ

видѣ, *шмиргель*; въ видѣ гидрата онъ составляетъ *бокситъ*. Обыкновенно же алюминій встрѣчается въ видѣ кремневой соли, образующей съ другими кремневыми солями сложные силикаты, к. т. полевой шпатъ и слюду, которые составляютъ главную составную часть многихъ горныхъ породъ. Вывѣтриваніемъ этихъ сложныхъ силикатовъ, дѣйствіемъ воды и угольнаго ангидрида воздуха, силикаты щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ растворяются водою, а нерастворимая кремне-алюминіевая соль отлагается, въ болѣе или менѣе чистомъ состояніи, въ видѣ мергеля, глины и каолина. Въ соединеніи съ фторомъ и натріемъ алюминій образуетъ минералъ *кріолитъ*.

Металлическій алюминій получается накаливаніемъ хлористаго алюминія, или лучше двойной соли хлористаго алюминія и хлористаго натрія, съ металлическимъ натріемъ:

$$AlCl_3 . NaCl + 3Na = Al + 4NaCl.$$

Онъ представляетъ серебристо-бѣлый, блестящій металлъ, который весьма тягучь и ковокъ и можетъ быть вытягиваемъ въ тонкую проволоку и листы. Удѣльный вѣсъ алюминія 2,56—слѣдовательно онъ принадлежитъ къ легкимъ металламъ (стр. 255). Онъ плавится при красно-калильномъ жарѣ, но не возгоняется. При обыкновенной температурѣ, и даже при накаливаніи, онъ почти не измѣняется на воздухѣ; при накаливаніи въ кислородѣ тонкіе листы сгараютъ яркимъ свѣтомъ. Отъ дѣйствія азотной кислоты алюминій не измѣняется, сѣрная кислота растворяетъ его только при кипяченіи, въ соляной же кислотѣ онъ легко растворяется уже на холоду. Растворъ ѣдкаго кали или натра также легко растворяетъ алюминій, съ выдѣленіемъ водорода:

$$Al + 3KOH = AlO_3 K_3 + 3H.$$

Металлическій алюминій употребляется, вслѣдствіе его постоянности на воздухѣ для изготовленія многихъ предметовъ роскоши. Сплавъ мѣди съ 10—12% алюминія

весьма хорошо отливается и куется, весьма твердъ не измѣняется на воздухѣ и имѣетъ цвѣтъ и блескъ золота. Онъ называется *алюминіевой бронзою* и примѣняется для изготовленія различныхъ предметовъ к. т. карманныхъ часовъ и химическихъ вѣсовъ.

Алюминій образуетъ соединенія только по типу AlX_3 или Al_2X_6 (стр. 379), называемыя окисными соединеніями. Растворимыя въ водѣ соли его имѣютъ кислую реакцію и сладковатый вяжущій вкусъ.

Хлористый алюминій $AlCl_3$ или Al_2Cl_6 образуется дѣйствіемъ хлора на нагрѣтый алюминій, или при накаливаніи смѣси окиси алюминія и угля въ струѣ хлора:

$$Al_2O_3 + 3C + 6Cl = Al_2 Cl_6 + 3CO.$$

Уголь и хлоръ въ отдѣльности не реагируютъ на окись алюминія; при совмѣстномъ же дѣйствіи, вслѣдствіе сродства углерода къ кислороду и хлора къ алюминію, происходитъ указанное разложеніе. Мы видѣли подобное отношеніе при борѣ и кремніи.

Хлористый алюминій возгоняется бѣлыми гексагональными табличками. Онъ довольно летучъ, но плавится только подъ усиленнымъ давленіемъ. Плотность пара его найдена + 133,5 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $Al_2Cl_6 = 267$. Теплоемкость алюминія показываетъ, что атомный вѣсъ его 27,3.

Хлористый алюминій жадно притягиваетъ влагу и расплывается на воздухѣ. Изъ крѣпкаго воднаго раствора хлористаго алюминія (получаемаго раствореніемъ окиси или гидрата въ соляной кислотѣ) выдѣляются расплывчатые кристаллы $AlCl_3 + 6H_2O$. Если водный растворъ выпарить, то весь хлористый алюминій разлагается водою на окись алюминія и хлороводородъ:

$$2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl.$$

Хлористый алюминій легко соединяется съ многими хлористыми металлами, образуя двойныя соли, напр. $AlCl_3 . NaCl$, $AlCl_3 . KCl$. Растворы этихъ солей могутъ быть выпариваемы безъ разложенія. Натріевая соль служитъ

для добыванія металлическаго алюминія. Если накалить аммоніевую соль $AlCl_3 . NH_4Cl$, то получается безводный хлористый алюминій. Хлористый алюминій соединяется также съ многими галоидными соединеніями металлоидовъ; напр. $AlCl_3 . PCl_5$, $AlCl_3 . POCl_3$, $AlCl_3 . SCl_4$.

Бромистый алюминій Al_2Br_6, получаемый подобно хлористому, образуетъ блестящіе листочки, плавится при 90° и кипитъ при 265—270°. Плотность его пара = 267,4 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ Al_2Br_6. Онъ вполнѣ сходенъ съ хлористымъ алюминіемъ.

Іодистый алюминій Al_2J_6 получается нагрѣваніемъ алюминіевыхъ опилокъ съ іодомъ. Бѣлая кристаллическая масса, дымящаяся на воздухѣ; плавится при 185° и перегоняется около 400°.

Фтористый алюминій Al_2Fl_6 или $AlFl_3$, получается дѣйствіемъ фтороводорода на накаленный гидратъ или окись алюминія. Онъ нерастворимъ въ водѣ, не разлагается кислотами и вообще весьма постояненъ. При сильномъ накаливаніи онъ возгоняется ромбоэдрами. Съ фтористыми щелочными металлами онъ образуетъ нерастворимыя двойныя соли. Соединеніе $AlFl_3 . 3NaFl$ встрѣчается въ Гренландіи значительными залежами, въ видѣ минерала *кріолита*, и служитъ для добыванія соды (ср. стр. 300).

Окись алюминія Al_2O_3 или **глиноземъ** встрѣчается въ природѣ, окристаллизованная въ гексагональныя призмы и окрашенная посторонними примѣсями, въ видѣ *рубина, сафира и корунда*. Нечистый корундъ, содержащій кремнеземъ и окись желѣза, называется *шмиргелемъ* и употребляется для полированія стекла. Минералы эти имѣютъ удѣльный вѣсъ 3,9 и обладаютъ большой твердостью, не много уступающей твердости алмаза. Искуственнымъ путемъ окись алюминія получается накаливаніемъ гидрата, въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, плавящагося въ пламени гремучаго газа въ прозрачное стекло. Если накалить смѣсь фтористаго алюминія и борнаго ангидрида при бѣлокалильномъ жарѣ, то улетучивается фтористый боръ и остается окись алюминія въ кристаллическомъ видѣ:

$$Al_2Fl_6 + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2BFl_3.$$

Прокаленная и кристаллическая окись алюминія не растворяется въ кислотахъ; для разложенія, ее сплавля-

ютъ съ ѣдкими щелочами или съ кислой сѣрно-каліевой солью ($KHSO_4$).

Гидраты алюминія. Нормальный гидратъ $Al(OH)_3$ или $Al_2(OH)_6$ встрѣчается въ природѣ въ видѣ довольно рѣдкаго минерала *гидраргиллита*. Гидратъ $Al_2O_2(OH)_2$ образуетъ *діаспоръ*. *Бокситъ* (Bauxit) встрѣчаемый значительными залежами (напр. на Кавказѣ) и употребляемый въ техникѣ для добыванія алюміевыхъ соединеній, есть изоморфная смѣсь гидрата $Al_2O(OH)_4$ съ окисью желѣза.

Нормальный гидратъ получается въ видѣ бѣлой объемистой студени, если растворимую алюминіевую соль осаждать амміакомъ или углещелочными солями (въ послѣднемъ случаѣ освобождается угольный ангидридъ). Свѣже осажденный гидратъ легко растворяется въ кислотахъ и ѣдкихъ щелочахъ; но высушиваніемъ и долгимъ стояніемъ подъ водою, не измѣняя своего состава, онъ дѣлается трудно растворимымъ. При осторожномъ нагрѣваніи гидратъ $Al(OH)_3$ переходитъ въ гидратъ $AlO . OH$, а затѣмъ въ безводную окись.

Студенистый гидратъ алюминія обладаетъ способностью увлекать и осаждать многія красящія вещества изъ растворовъ ихъ, образуя съ ними окрашенные осадки, называемые *лаками*. На этомъ основано употребленіе гидрата алюминія въ красильномъ дѣлѣ, какъ *протрава*. Для протравы тканей обыкновенно берется уксусно-алюминіевая соль. Пропитанныя этой солью ткани сушатъ водянымъ паромъ; тогда весьма непрочная уксусная соль разлагается: выдѣляется уксусная кислота, а освободившійся гидратъ алюминія осаждается на волокнахъ. Если затѣмъ такую протравленную ткань опустить въ растворъ красящаго вещества, то краска увлекается глиноземомъ и удерживается имъ въ волокнахъ. Вмѣсто уксусной соли теперь употребляется алюминатъ натрія, дѣйствующій подобнымъ образомъ.

Свѣже-осажденный гидратъ алюминія растворяется въ растворѣ хлористаго алюминія или уксусной соли. Если такой растворъ подвергать діализу (стр. 231), то алюминіевая соль, какъ кристаллоидъ, просачивается, а въ діализаторѣ остается частый водный растворъ гидрата алюминія. Такой растворъ имѣетъ щелочную реакцію; онъ легко свертывается (подобно раствору бѣлковины) отъ небольшаго количества кислотъ, щелочей и многихъ солей—растворимый гидратъ превращается въ нерастворимый студенистый.

Гидратъ алюминія проявляетъ слабокислотный характеръ и способенъ образовать съ сильными основаніями

к. т. со щелочами, солеобразныя соединенія. Если растворъ окиси алюминія въ ѣдкихъ щелочахъ осторожно выпарить или же прибавить спиртъ, то выдѣляются бѣлыя аморфныя соединенія: AlO.OK, AlO.ONa и $Al(ONa)_3$; каліевое соединеніе можетъ быть получаемо въ кристаллахъ. Соединенія эти, называемыя *алюминатами*, весьма непрочны; угольный ангидридъ выдѣляетъ изъ растворовъ ихъ гидратъ алюминія.

Подобными соединеніями представляются многіе самородные минералы. Такъ *шпинели* преимущественно состоятъ изъ алюмината магнія $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}>Mg$; *хризобериллъ* есть алюминатъ бериллія $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}>Be$, а *ганитъ* алюминатъ цинка $\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}>Zn$.

Основной характеръ гидрата алюминія преобладаетъ надъ кислотнымъ, но онъ столь слабъ, что слабыя кислоты, к. т. угольная, сѣрнистая, сѣроводородъ, не образуютъ солей съ алюминіемъ. Если къ раствору соли алюминія прибавить угле-щелочной соли, то выдѣляется гидратъ алюминія и освобождается угольный ангидридъ:

$$Al_2Cl_6 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NaCl + 3CO_2,$$

Подобнымъ образомъ дѣйствуютъ и сѣрнистыя щелочи:

$$Al_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Сѣрно-алюминіевая соль $Al_2(SO_4)_3$ кристаллизуется изъ крѣпкаго воднаго раствора съ $18H_2O$ въ тонкихъ перламутровыхъ листочкахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. При нагрѣваніи она плавится и отдаетъ кристаллизаціонную воду. Для полученія ея, чистую глину (каолинъ)— кремнеалюминіевую соль—разлагаютъ сѣрной кислотою, или же растворяютъ гидратъ алюминія, получаемый при разработкѣ кріолита, въ сѣрной кислотѣ. Если къ раствору сѣрной соли прибавить недостаточное количество амміака, то выдѣляются основныя сѣрно-алюминіевыя соли. Подобныя основныя соли встрѣчаются въ природѣ; такъ, минералъ *алюминитъ*, служащій для приготовленія квасцовъ, имѣетъ составъ $Al_2\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\SO_4\end{matrix}\right. + 7H_2O$.

Сѣрно-глиноземная соль способна образовать съ сѣрнощелочными солями весьма характерныя двойныя соли, называемыя **квасцами** и съ давнихъ временъ употребляемыя въ техникѣ (Alumen — откуда и названіе алюминія). Соли эти составлены по формулѣ:

$$Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 24H_2O \text{ или } \begin{matrix}\overset{III}{Al}\\K\end{matrix}\Big\}(SO_4)_2 + 12H_2O.$$

Строеніе ихъ можетъ быть выражено формулами:

$$\begin{matrix}SO_4 \gtrless \overset{IV}{Al_2} \lessgtr \begin{matrix}SO_4K\\SO_4K\end{matrix}\\SO_4\end{matrix} + 24H_2O \text{ или } \begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}\begin{matrix}\equiv \overset{III}{Al}\\< K\end{matrix} + 12H_2O.$$

Калій въ этихъ соляхъ можетъ быть замѣненъ натріемъ, аммоніемъ, рубидіемъ, цезіемъ, а также талліемъ. Подобныя двойныя соли образуютъ также окиси желѣза (Fe_2O_3), хрома (Cr_2O_3) и марганца (Mn_2O_3);

$FeK(SO_4)_2 + 12H_2O$	$MnNa(SO_4)_2 + 12H_2O$
Желѣзно-каліевые квасцы.	Марганцово-натріевые квасцы.

Всѣ эти соединенія кристаллизуются большими правильными октаэдрами или кубами и образуютъ изоморфныя смѣси.

Самая употребительная изъ этихъ солей *алюминіевые* или *обыкновенные квасцы* $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$, кристаллизующіеся въ большихъ безцвѣтныхъ октаэдрахъ. Они растворяются въ 8 ч. воды при средней температурѣ и въ $^1/_3$ ч. горячей воды. Растворъ имѣетъ кислую реакцію и сладковатый вяжущій вкусъ. Надъ сѣрной кислотой квасцы вывѣтриваются и отдаютъ 9 (или 18) H_2O. При нагрѣваніи они плавятся въ кристаллизаціонной водѣ, отдаютъ всю воду и превращаются въ бѣлую объемистую массу—*обожженные квасцы*. Если къ горячему раствору квасцовъ прибавить немного углекаліевой или угленатріевой соли, то выдѣляющійся сначала осадокъ снова растворяется: изъ такого щелочнаго раствора квасцы кристаллизуются кубами—*кубическіе квасцы*. Если же прибавить больше угленатріевой соли, то получается осадокъ состава $AlK(SO_4)_2.Al(OH)_3$. Подобный составъ имѣетъ

самородный *квасцовый камень*, встрѣчаемый значительными залежами въ Италіи и въ Венгріи.

Добываніе квасцовъ нѣсколько различно, смотря по употребляемымъ матеріаламъ. 1) Квасцовый камень обжигаютъ и массу выщелачиваютъ водою. При этомъ растворяются квасцы и остается окись алюминія. Изъ такого раствора квасцы кристаллизуются въ комбинаціи октаэдра съ кубическими площадками (*кубическіе* или *римскіе квасцы*). 2) Самымъ обыкновеннымъ матеріаломъ для добыванія квасцовъ прежде служилъ *квасцовый шиферъ*, состоящій изъ глины, перемѣшанной съ желѣзнымъ колчеданомъ (FeS_2) и бурымъ углемъ. Оставляя измельченный матеріалъ продолжительное время на воздухѣ, и обжигая его слабо, достигаютъ превращенія FeS_2 въ $FeSO_4$ и H_2SO_4; образовавшаяся сѣрная каслота дѣйствуетъ на глину и образуетъ сѣрноалюминіевую соль. Массу выщелачиваютъ водою, прибавляютъ сѣрнокаліевой соли и кристаллизуютъ. 3) Теперь, по дешевизнѣ сѣрной кислоты, прямо разлагаютъ глину сѣрной кислотою и смѣшиваютъ растворъ сѣрно-алюминіевой соли съ сѣрно-каліевой солью. 4) Весьма выгоднымъ матеріаломъ для добыванія гидрата алюминія и квасцовъ служатъ также боитъ (стр. 383) и кріолитъ. Превращеніе кріолита въ угленатріевую соль (соду) и гидратъ алюминія изложено уже на стр. 300. Подобнымъ образомъ разработывается и боитъ; сплавляя его съ угленатріевой солью получаютъ алюминатъ натрія и осаждаютъ изъ воднаго раствора его угольной кислотою гидратъ алюминія.

Аммоніевые квасцы вполнѣ сходны съ каліевыми, хорошо кристаллизуются, и часто замѣняютъ теперь, по причинѣ большей дешевизны, въ техникѣ каліевые квасцы. *Натріевые квасцы* гораздо легче растворимы и трудно кристаллизуются.

Употребляемые въ техникѣ квасцы по возможности должны быть свободны отъ желѣза, присутствіе котораго препятствуетъ примѣненію ихъ въ красильномъ дѣлѣ. Поэтому хорошо кристаллизующіеся и легко очищаемые каліевые и аммоніевые квасцы предпочитаются натріевымъ. Однако употребленіе квасцовъ все болѣе и болѣе теперь вытѣсняется сѣрно-алюминіевой солью и алюминатомъ натрія, получаемые теперь въ совершенно чистомъ, свободномъ отъ желѣза, видѣ.

Фосфорно-алюминіевая соль $Al_2(PO_4)_2$ осаждается изъ растворовъ алюминіевыхъ солей дѣйствіемъ фосфорнонатріевой соли, въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка, содержащаго воду; она легко растворяется въ кислотахъ, за исключеніемъ уксусной кислоты.

Алюминіевые силикаты. Между сложными алюминіевыми силикатами наиболѣе распространены *полевой шпатъ* $AlKSi_3O_8$ и *слюда*, которые вмѣстѣ съ кварцомъ составляютъ гранитъ. Вывѣтриваніемъ сложныхъ силикатовъ, дѣйствіемъ угольнаго ангидрида и воды, силикаты щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ растворяются и уносятся водою, а остается кремне-алюминіевая соль, въ видѣ *глины*. Самая чистая глина, совершенно бѣлаго цвѣта, называется каолиномъ или *фарфоровой глиною*. Въ Россіи самымъ лучшимъ каолиномъ слыветъ глуховскій. Каолинъ обыкновенно составленъ по формулѣ $Al_2O_3.SiO_2.2H_2O$. Перемѣшанная съ водою глина образуетъ вязкую пластическую массу, которая тѣмъ пластичнѣе чѣмъ чище глина. Высушивая и обжигая эту массу получаютъ крѣпкую пористую массу, огнеупорность которой возрастаетъ по мѣрѣ чистоты глины. На этихъ свойствахъ глины основано приготовленіе глиняныхъ издѣлій, начиная отъ кирпича до фарфора.

Для изготовленія *фарфора* приготовляютъ тѣсную смѣсь каолина, полеваго шпата и кварцоваго песку. При сильномъ обжиганіи легкоплавкій полевой шпатъ наполняетъ поры неплавкаго каолина и образуетъ съ нимъ спекшуюся, просвѣчивающую массу. Обжигая чистый каолинъ безъ полеваго шпата получаютъ пористую массу, пропускающую воду, которая называется *фаянсомъ*. Чтобы придавать фаянсовой посудѣ непроницаемость, ее покрываютъ *глазурью*, то есть слоемъ легкоплавкаго силиката. Для этого обожженные предметы погружаютъ въ воду, въ которой размѣшанъ тонкій порошокъ полеваго шпата. Пористая масса всасываетъ воду и покрывается слоемъ порошка, который на вторичномъ обжиганіи плавится и покрываетъ поверхность прозрачнымъ слоемъ. Обыкновенная глиняная посуда изготовляется изъ нечистой глины. Глазированіе ея обыкновенно производятъ такимъ образомъ, что въ обжигательную печь бросаютъ поваренную соль; послѣдняя разлагается влагою на HCl и окись натрія, которая соединяясь съ глиною покрываетъ поверхность легкоплавкимъ силикатомъ.

Ультрамаринъ. Встрѣчаемый въ природѣ (въ Сибири)

минералъ *лазоревый камень* (мелко истолченный порошокъ котораго прежде употреблялся какъ драгоцѣнная синяя краска, подъ названіемъ *ультрамарина*) представляетъ соединеніе силикатовъ алюминія и натрія съ сѣрнистыми соединеніями натрія. Въ настоящее время ультрамаринъ добывается искуственнымъ путемъ въ значительныхъ массахъ. Для полученія его смѣсь глины, соды (или сѣрнонатріевой соли), угля и сѣры накаливаютъ въ тиглѣ безъ доступа воздуха. Тогда сначала получаютъ зеленую массу, называемую *зеленымъ ультрамариномъ*. Ее промываютъ водою, высушиваютъ, смѣшиваютъ съ сѣрою и слабо накаливаютъ при доступѣ воздуха, до полученія желаемаго голубаго оттѣнка — *синій ультрамаринъ*. Причину окрашиванія приписываютъ сложному многосѣрнистому соединенію, природа котораго еще не установлена. Дѣйствіемъ соляной кислоты синій, какъ и зеленый ультрамаринъ обезцвѣчивается и разлагается, при чемъ выдѣляются сѣроводородъ и сѣра—реакція указывающая на присутствіе въ ультрамаринѣ многосѣрнистыхъ щелочей.

Алюминій и боръ (ср. стр. 379) принадлежатъ къ группѣ III періодической системы элементовъ, въ которой затѣмъ слѣдуютъ двѣ подгруппы, составленныя изъ аналогичныхъ элементовъ трехъ большихъ періодовъ, проявляющихъ двойную періодичность (ср. стр. 247). Первая болѣе основная *подгруппа* обнимаетъ элементы скандій (Sc), иттрій (Y), лантанъ (La) и эрбій (Er), соотвѣтствующіе щелочно-земельнымъ элементамъ (Ca, Sr и Ba) группы II. Скандій открытъ только въ послѣднее время шведскимъ химикомъ Нильсономъ, который придаетъ ему положеніе въ системѣ, занимаемое теоретическимъ элементомъ экаборомъ Менделѣева. Иттрій, лантанъ и эрбій только весьма мало обслѣдованы, такъ что отношенія ихъ къ системѣ еще не установлены окончательно. Встрѣчаясь въ природѣ всегда вмѣстѣ въ немногихъ, весьма рѣдкихъ минералахъ, ихъ соединяютъ въ одну группу *церитовыхъ* или *гадолинитовыхъ* металловъ (см. стр. 395). Къ нимъ относятся также церій (Ce) и дидимъ

(Di), принадлежащіе по величинѣ атомнаго вѣса къ 3-му большому періоду, проявляющему въ среднихъ членахъ повидимому нѣсколько своеобразный характеръ.

Вторая подгруппа группы III вполнѣ ясно охарактеризована и обнимаетъ болѣе отрицательные, тяжелые металлы: галлій (Ga), индій (In) и таллій (Tl). Они составляютъ вполнѣ аналогичные члены трехъ большихъ періодовъ и находятся въ тѣсной связи съ предидущими и послѣдующими членами:

Cu 63	Zn 65	Ga 69	—	As 75
Ag 107	Cd 111	Jn 113	Sn 118	Sb 122
Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 200

Такимъ положеніемъ галлія, индія и таллія въ періодической системѣ опредѣляется до значительной степени весь ихъ характеръ; во всѣхъ направленіяхъ проявляются явныя законности, какъ это видно надъ удѣльными вѣсами, точками плавленія и другими физическими свойствами свободныхъ элементовъ:

	Ga	In	Tl
Атомные вѣса	69,9	113,4	204
Удѣльные вѣса	5,9	7,4	11,8
Точки плавленія	29,5°	176°	290°

Принадлежа къ группѣ III періодической системы, Ga, In и Tl образуютъ соединенія трехатомнаго типа, сходныя въ многихъ отношеніяхъ съ соединеніями алюминія. Однако таллій, подобно другимъ элементамъ съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ (Au, Hg, Pb, Bi), проявляетъ нѣкоторыя отступленія отъ групповыхъ свойствъ, что особенно проявляется въ его способности образовать соединеніе не только типа $\overset{III}{TlX_3}$, но и типа $\overset{I}{TlX}$, въ кото-

рыхъ онъ является элементомъ одноатомнымъ. Но если имѣть въ виду, что таллій принадлежитъ къ 4-му большому періоду (Pt, Au; Hg, Tl, Pb и Bi), то мы замѣчаемъ, что формы соединеній этихъ элементовъ обнаруживаютъ замѣчательную законность, какъ по низшему, такъ и по высшему типу:

$PtCl_2$	$AuCl$	$HgCl$	$TlCl$	$PbCl_2$	$BiCl_3$
$PtCl_4$	$AuCl_3$	$HgCl_2$	$TlCl_3$	PbX_4	BiX_5.

---

2. Галлій.

$G = 69{,}9$

Галлій былъ открытъ въ 1875 году французскимъ химикомъ Лекокъ де Буаборданъ помощію спектральнаго анализа, въ цинковой обманкѣ, встрѣчаемой въ Піерфитѣ. Уже въ 1870 году Менделѣевъ, на основаніи данной имъ таблицы періодической системы элементовъ, предсказалъ существованіе металла (стоящаго между алюминіемъ и индіемъ, съ атомнымъ вѣсомъ близкимъ къ 68), названнаго имъ экаалюминіемъ, свойства котораго до значительной степени опредѣлялись его положеніемъ въ системѣ. Почти полное согласіе этихъ теоретически выведенныхъ свойствъ съ наблюденными экспериментально надъ галліемъ, а главнымъ образомъ установленіе атомнаго вѣса галлія = 69,9, подтверждаютъ тождество экааллюминія съ галліемъ — результатъ, составляющій въ химіи научный подвигъ, вполнѣ уподобляемый вычисленію планеты нептуна.

Галлій пока полученъ только въ весьма небольшомъ количествѣ, и еще мало обслѣдованъ. Онъ главнымъ образомъ характеризуется своимъ спектромъ, состоящимъ изъ двухъ фіолетовыхъ линій. Въ свободномъ состояніи онъ былъ выдѣленъ электролизомъ амміачнаго раствора сѣрной соли, и представляетъ бѣлый твердый металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 5,9. Точка плавленія его 29,5°. На воздухѣ галлій окисляется только поверхностно; водою онъ не измѣняется. Подобно алюминію легко растворяется

въ соляной кислотѣ, азотная же кислота не дѣйствуетъ на него.

Соединенія галлія пока только обслѣдованы въ качественномъ отношеніи. Сѣроводородъ осаждаетъ его только изъ уксуснокислаго раствора. Особенно замѣчательно, что сѣрногалліевая соль съ сѣрноаммоніевой солью даетъ двойную соль, вполнѣ сходную съ квасцами и кристаллизующуюся въ октаэдрахъ. Ѳтимъ установлена аналогія галлія съ алюминіемъ. Галлій по этому трехатоменъ; окись его должна быть составлена по формулѣ Ga_2O_3.

---

3. Индій.

$Jn = 113{,}4$.

По нѣкоторому сходству индія съ цинкомъ, его прежде принимали за металлъ двуатомный, соединенія котораго составлены по типу JnX_2, изъ чего атомный вѣсъ индія выводился равнымъ 75,6. Однако, опредѣленіе теплоемкости индія, показало, что атомный вѣсъ его = 113,4 что поэтому соединенія индія составлены по типу JnX_3 т. е. что индій трехатоменъ. По установленной такимъ образомъ величинѣ атомнаго вѣса, индій принадлежитъ къ группѣ алюминія, что и выражается въ нѣкоторомъ сходствѣ индіевыхъ соединеній съ алюминіевыми.

Индій впервые открытъ былъ посредствомъ спектральнаго анализа, по прекрасной синей линіи, характеризующей его спектръ. Онъ встрѣчается, въ незначительномъ количествѣ, въ видѣ сѣрнистаго соединенія, въ нѣкоторыхъ цинковыхъ обманкахъ, въ Фрейбергѣ и на Гарцѣ. При обжиганіи цинковой обманки, сѣрнистый индій окисляется въ сѣрную соль, изъ которой цинкъ вытѣсняетъ индій.

Металлическій индій представляетъ серебристо-бѣлый, мягкій и тягучій металлъ, который не окисляется на воздухѣ. Удѣльный вѣсъ его 7,42; онъ плавится при 176° и перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. Накаленный на воздухѣ сгараетъ синимъ пламенемъ. Въ соляной и сѣрной кислотахъ индій растворяется трудно, но легко въ азотной кислотѣ.

Хлористый индій $JnCl_3$, получаемый дѣйствіемъ хлора на индій, или на накаленную смѣсь окиси индія съ углемъ, образуетъ бѣлую массу, которая возгоняется блестящими листочками, расплывающимися на воздухѣ. Плотность пара хлористаго индія найдена = 110, соотвѣтственно молекулярной формулѣ $JnCl_3 = 219$.

Окись индія Jn_2O_3, получаемая накаливаніемъ гидрата, представляетъ желтый порошокъ.

Гидратъ индія $Jn(OH)_3$ осаждается изъ растворовъ солей индія ѣдкими щелочами, въ видѣ студенистаго осадка, растворимаго въ ѣдкомъ кали или натрѣ.

Азотно-индіевая соль $Jn(NO_3)_3$ кристаллизуется бѣлыми расплывающимися иглами.

Сѣрно-индіевая соль $Jn_2(SO_4)_3$ образуетъ камедистый гидратъ съ $3H_2O$, который при 300° превращается въ безводную соль. Она образуетъ съ сѣрно-каліевой солью трудно растворимую двойную соль, сходную съ квасцами.

Сѣрнистый индій Jn_2S_3 осаждается изъ растворовъ солей индія сѣроводородомъ въ видѣ желтаго осадка.

---

4. Таллій.

Tl = 204.

Таллій (Thallium) довольно распространенъ въ природѣ, но встрѣчается только въ весьма незначительныхъ количествахъ. Онъ заключается въ нѣкоторыхъ колчеданахъ и сѣрнистыхъ рудахъ (на Гарцѣ). При обжиганіи этихъ рудъ, для добыванія сѣрной кислоты по камерному процессу, онъ отлагается вмѣстѣ съ другими тѣлами, въ такъ называемой *камерной пыли*. Въ ней онъ былъ открытъ, помощію спектральнаго анализа въ 1861 году почти единовременно Круксомъ и Лами.

Для добыванія таллія, камерную пыль извлекаютъ водою или сѣрной кислотою и осаждаютъ изъ раствора хлористый таллій TlCl посредствомъ соляной кислоты. Хлористый таллій превращаютъ въ сѣрно-талліевую соль, изъ которой таллій выдѣляютъ или цинкомъ или дѣйствіемъ гальваническаго тока.

Таллій представляетъ бѣлый, мягкій, какъ натрій металлъ, удѣльнаго вѣса 11.9. Онъ плавится при 285° и перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. Во влажномъ воздухѣ онъ весьма скоро окисляется. При обыкновенной температурѣ онъ не разлагаетъ воду и по этому можетъ быть сохраняемъ подъ водою въ закрытомъ сосудѣ. При доступѣ же воздуха онъ медленно растворяется въ водѣ, образуя гидроксисъ и угольную соль таллія. Будучи на-

грѣтъ на воздухѣ, таллій сгараетъ прекраснымъ зеленымъ пламенемъ, спектръ котораго характеризуется одной, весьма яркой, зеленой линіею. Въ сѣрной и азотной кислотахъ таллій весьма легко растворяется; соляной же кислотою, по причинѣ нерастворимости хлористаго таллія, онъ мало измѣняется.

Таллій образуетъ два ряда соединеній: соединенія *закиси* и соединенія *окиси*, — первыя составлены по типу TlX, а вторыя по типу TlX_3. Закисныя соединенія весьма сходны съ соединеніями щелочныхъ маталловъ (а также съ соединеніями серебра). Это сходство проявляется въ растворимости гидрата и угольной соли таллія въ водѣ, растворы которыхъ имѣютъ сильно щелочную реакцію. Кромѣ того, многія талліевыя соли изоморфны съ солями калія и образуютъ одинаковыя двойныя соли. По нерастворимости сѣрнистаго и галоидныхъ соединеній (TlCl и Tl_2S), таллій приближается къ серебру и свинцу.

Въ соединеніяхъ окиси, составленныхъ по типу TlX_3, таллій трехатоменъ, подобно аллюминію; однако другаго сходства между этими двумя металлами почти не проявляется.

Закисныя соединенія таллія.

Закись таллія Tl_2O образуется при окисленіи таллія на воздухѣ, и при нагрѣваніи гидрата до 100°. Она представляется въ видѣ чернаго порошка, который въ водѣ растворяется, образуя гидратъ.

Гидратъ таллія Tl.OH, получаемый также разложеніемъ сѣрной соли эквивалентнымъ количествомъ ѣдкаго барита, кристаллизуется съ одною частицею H_2O въ видѣ желтоватыхъ призмъ. Легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, образуя сильно щелочные растворы.

Хлористый таллій TlCl осаждается изъ растворовъ закисныхъ солей таллія соляной кислотою, въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка, весьма трудно растворимаго въ

водѣ. Съ хлористой платиною, онъ образуетъ, подобно KCl, двойную соль $PtCl_4.2TlCl$.

Сѣрно-таллієвая соль Tl_2SO_4 кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ, изоморфныхъ съ сѣрно-каліевой солью. Растворяется въ 20 ч. воды при обыкновенной температурѣ. Съ сѣрными солями магнія, цинка, никкеля, мѣди, и др. она образуетъ двойныя соли, составленныя по формулѣ $\overset{I}{Me}SO_4.Tl_2SO_4+6H_2O$, вполнѣ сходныя и изоморфныя съ двойными сѣрными солями калія и аммонія. Подобнымъ образомъ сѣрно-таллієвая соль съ полуторными окислами желѣзной группы образуетъ квасцы, сходныя съ каліевыми квасцами напр. $Al_2(SO_4)_3.Tl_2SO_4+24H_2O$.

Угле-таллієвая соль Tl_2CO_3 имѣетъ щелочную реакцію и растворяется въ 20 ч. воды при обыкновенной температурѣ.

Сѣрнистый таллій Tl_2S осаждается изъ растворовъ закисныхъ солей таллія, отъ дѣйствія сѣроводорода, въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ водѣ.

Окисныя соединенія таллія.

Трех-хлористый таллій $TlCl_3$, получаемый дѣйствіемъ хлора на TlCl, легко растворяется въ водѣ; при 100° онъ распадается на TlCl и Cl_2. Изъ раствора его ѣдкія щелочи осаждаютъ *гидратъ окиси таллія* TlO.OH, въ видѣ бураго, нерастворимаго въ водѣ порошка; при нагрѣваніи до 100° онъ переходитъ въ черную, нерастворимую въ водѣ *окись таллія* Tl_2O_3, которая при накаливаніи распадается на кислородъ и закись таллія.

Окись и гидратъ ея растворяются въ соляной, азотной и сѣрной кислотахъ, образуя соотвѣтствующія соли окиси: $Tl(NO_3)_3$ $Tl_2(SO_4)_3$ и $TlCl_3$.

Соединенія таллія ядовиты. Они употребляются для изготовленія таллієваго стекла, которое, подобно свинцовому стеклу, обладаетъ сильной лучепреломляемостью и употребляется для оптическихъ стеколъ.

Спектръ таллія характеризуется одной весьма яркой зеленой линіею—откуда и названіе таллія.

Церитовые и Гадолинитовые металлы.

Въ весьма рѣдкомъ минералѣ *церитъ*, встрѣчаемомъ преимущественно въ Швеціи, заключается три металла: *церій*, *лантанъ* и *дидимъ*, названные церитовыми металлами. Въ другомъ, также весьма рѣдкомъ минералѣ *гадолинитъ* заключается два металла: *итрій* и *эрбій*. Всѣ эти металлы пока мало обслѣдованы и только въ послѣднее время они получены были въ свободномъ состояніи электролизомъ хлористыхъ соединеній, и опредѣлены ихъ теплоемкости,—черезъ что и установлены ихъ атомные вѣса. На основаніи послѣднихъ они занимаютъ мѣста въ періодической системѣ, показанныя на стр. 244. Однако они не вполнѣ соотвѣтствуютъ ихъ аналогамъ, что вѣроятно обусловливается тѣмъ, что третій весьма неполный большой періодъ (строки 5 и 6) имѣетъ своеобразный характеръ.

Лантанъ, La = 139, по цвѣту и блеску походитъ на желѣзо; онъ окисляется на воздухѣ и, будучи внесенъ въ пламя, сгараетъ яркимъ свѣтомъ. Удѣльный вѣсъ его 6,05—6,16; теплоемкость=0,0448. Соединенія его составлены по типу LaX_3 или La_2X_6.

Церій, Ce = 140, походитъ на лантанъ, но не такъ легко окисляется на воздухѣ. Уд. вѣсъ его 6,72; теплоемкость = 0,0448. Соединенія его составлены по типамъ CeX_4 и Ce_2X_6; первыя менѣе постоянны послѣднихъ.

Дидимъ, Di = 144,7 или 147, имѣетъ желтоватый цвѣтъ и окисляется на воздухѣ. Уд. вѣсъ 6,54; теплоемкость = 0,0456. Соединенія его составлены по типу Di_2X_6.

Всѣ три церитовыхъ металла характеризуются нерастворимостью ихъ щавелевыхъ солей; сѣрныя соли ихъ съ сѣрно-калліевой солью даютъ трудно растворимыя двойныя соли.

Гадолинитовые металлы **иттрій** Y и **эрбій** Er еще менѣе обслѣдованы. Если принять, что окислы ихъ составлены, по формуламъ Y_2O_3 и Er_2O_3, то атомный вѣсъ иттрія = 89,5, а эрбія=170,5. Подобно церитовымъ металламъ щавелевыя соли ихъ нерастворимы, однако они не осаждаются сѣрно-каліевой солью.

Дидимъ и эрбій представляютъ еще ту особенность, что растворы солей ихъ поглощаютъ свѣтовые лучи опредѣленной преломляемости, такъ что спектръ свѣта, пропущеннаго черезъ растворы ихъ, показываетъ темныя абсорбціонныя линіи.

Группа хрома.

Подобно тому какъ въ группѣ IV естественной системы элементовъ металлоидному элементу кремнію соотвѣтствуетъ группа аналогичныхъ металлическихъ элементовъ: титанъ, цирконъ и торій; какъ къ металлоидной группѣ фосфора относятся металлы ванадій, ніобій и танталъ,—точно также для группы сѣры существуетъ параллельный рядъ аналогичныхъ металлическихъ элементовъ: *хромъ*, *молибденъ*, *вольфрамъ* и, нѣсколько отдаленнѣе, *уранъ*. Сѣра и ея аналоги, селенъ и теллуръ, въ высшей степени окисленія (напр. въ SO_3) являются шести-атомными; точно также хромъ, молибденъ и вольфрамъ образуютъ кислотные ангидриды CrO_3, MoO_3, и WO_3. Многія соли, соотвѣтствующихъ этимъ ангидридамъ кислотъ, весьма сходны и изоморфны съ солями сѣрной кислоты. Такъ натріевая соль хромовой кислоты, подобно глауберовой соли ($Na_2SO_4 + 10H_2O$), кристаллизуется съ $10H_2O$; каліевыя соли обѣихъ кислотъ образуютъ изоморфныя смѣси: магніевыя соли ихъ, какъ и соль молибденовой кислоты, составлены сходно съ горькой солью: $MgSO_4 + 7H_2O$ и $MgCrO_4 + 7H_2O$. Кислотнымъ ангидридамъ, или нормальному гидрату $Me(OH)_6$, соотвѣтствуютъ хлор-ангидридныя соединенія SO_2Cl_2, CrO_2Cl_2, MoO_2Cl_2, WO_2Cl_2, $MoOCl_4$, $WOCl_4$ и WCl_6, вполнѣ сходныя по химическому содержанію.

Кромѣ высшихъ окисловъ, сѣра и ея аналоги образуютъ еще окислы четырех-атомнаго типа: $\overset{IV}{S}O_2$, $\overset{IV}{Se}O_2$ и $\overset{IV}{Te}O_2$, изъ которыхъ TeO_2 проявляетъ также слегка основной характеръ. Соотвѣтствующія имъ соединенія изъ группы хрома: CrO_2, MoO_2, WO_2 имѣютъ неопредѣленный, ни кислотный, ни основной характеръ; въ нихъ элементы эти являются четырех-атомными. Четырех-атомность хрома проявляется также въ основной *окиси хрома* Cr_2O_3 и въ другихъ его солеобразныхъ соединеніяхъ типа Cr_2X_6. Въ нихъ два атома четырех-атомнаго хрома, связываясь двумя единицами сродства, образуютъ шести-атомную группу Cr_2, способную присоединять шесть единицъ сродства:

$$\equiv\overset{IV}{Cr}-\overset{IV}{Cr}\equiv \qquad Cl_3\overset{IV}{Cr}-\overset{IV}{Cr}Cl_3.$$

Эти *окисныя* соединенія хрома представляютъ полное сходство съ составленными по этому же типу соединеніями алюминія, желѣза и марганца (срав. стр. 377).

Наконецъ, для хрома существуютъ еще соединенія двуатомнаго типа CrX_2. Эти *закисныя соли* хрома сходны съ солями металловъ магніевой группы, въ особенности же съ солями закиси желѣза FeO. Онѣ весьма непостоянны и легко окисляются, переходя въ весьма постоянныя соли окиси хрома.

Для молибдена и вольфрама неизвѣстны соединенія, соотвѣтствующія низшимъ степенямъ окисленія. Уранъ, элементъ съ наибольшимъ атомнымъ вѣсомъ въ группѣ хрома, въ общихъ чертахъ сохраняетъ характеръ его аналоговъ, хотя проявляетъ нѣкоторыя особенности—что, какъ въ подобныхъ случаяхъ, объясняется его высокимъ атомнымъ вѣсомъ.

I. Хромъ.

$Cr = 52{,}4.$

Хромъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *хромистаго желѣзняка*, соединенія окиси хрома съ закисью желѣза $Cr_2O_3.FeO$. Этотъ минералъ находится въ большихъ сплошныхъ массахъ въ Америкѣ, Швеціи, Семигоріи и въ особенности на Уралѣ. Другой довольно рѣдкій хромовый минералъ есть *красная свинцовая руда*—хромовая соль окиси свинца $PbCrO_4$.

Соединенія хрома исключительно добываются изъ хромистаго желѣзняка. Для этого измельченный минералъ накаливаютъ съ углекаліевой солью и селитрою. Тогда

окись хрома окисляется и получается растворимая каліевая соль хромовой кислоты, изъ которой затѣмъ приготовляются другія хромовыя соединенія.

Металлическій хромъ получается возстановленіемъ окиси хрома углемъ при высокой температурѣ, или же накаливаніемъ хлорнаго хрома Cr_2Cl_6 съ натріемъ или цинкомъ въ закрытомъ тиглѣ. Въ послѣднемъ случаѣ возстановленный хромъ растворяется въ цинкѣ, а растворяя цинкъ въ азотной кислотѣ получаютъ хромъ въ видѣ сѣраго, кристаллическаго порошка съ металлическимъ блескомъ. Онъ весьма твердъ и имѣетъ удѣльный вѣсъ 6,8. При накаливаніи на воздухѣ онъ медленно окисляется, а въ струѣ кислорода сгараетъ яркимъ свѣтомъ. Въ соляной и разведенной (нагрѣтой) сѣрной кислотахъ хромъ легко растворяется, выдѣляя водородъ; азотной кислотою же не измѣняется.

Хромъ образуетъ три рода соединеній: соединенія *закиси*, въ которыхъ хромъ двуатоменъ CrX_2, соединенія *окиси*, составленныя по типу Cr_2X_6 и соединенія хромовой кислоты, въ которыхъ хромъ шести-атоменъ. Всѣ соединенія хрома окрашены въ яркіе цвѣта, отчего и произведено его названіе (отъ греческаго слова краска).

Закисныя соединенія хрома.

Закисныя соединенія хрома непостоянны и легко окисляются въ соединенія окиси. Онѣ образуются, подобно соединеніямъ закиси желѣза, при возстановленіи солей окиси хрома цинкомъ. Наиболѣе постоянное изъ нихъ:

Хлористый хромъ $CrCl_2$, получаемый накаливаніемъ хлорнаго хрома Cr_2Cl_6 въ струѣ водорода. Онъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, которое растворяется въ водѣ съ голубымъ цвѣтомъ; растворъ жадно поглощаетъ кислородъ воздуха и окрашивается въ зеленый цвѣтъ, при чемъ $CrCl_2$ переходитъ въ Cr_2OCl_4. Ѣдкія щелочи осаждаютъ изъ раствора *водную закись* $Cr(OH)_2$ въ видѣ бураго осадка, который окисляется кислородомъ воды и переходитъ въ окисное соединеніе Cr_3O_4 соотвѣтствующее магнитной окиси желѣза Fe_3O_4.

Окисныя соединенія хрома.

Хлорный хромъ Cr_2Cl_6 получается, подобно Al_2Cl_6, при накаливаніи смѣси окиси хрома и угля въ струѣ хлора, въ видѣ фіолетовыхъ блестящихъ пластинокъ. Онъ возгоняется при краснокалильномъ жарѣ въ струѣ хлора, но накаленный на воздухѣ окисляется въ окись хрома. Въ холодной водѣ онъ совершенно нерастворимъ, но при продолжительномъ кипяченіи растворяется зеленоватымъ цвѣтомъ. (Въ присутствіи незначительнаго количества хлористаго хрома $CrCl_2$, хлорный хромъ весьма легко растворяется въ водѣ). Изъ такого раствора кристаллизуется гидратъ $Cr_2Cl_6 + 12H_2O$, въ видѣ зеленыхъ расплывающихся на воздухѣ кристалловъ. Тѣже кристаллы получаются при испареніи раствора водной окиси хрома $Cr_2(OH)_6$ въ соляной кислотѣ. При нагрѣваніи кристалловъ они разлагаются и образуются хлорокиси: $Cr_2Cl_4(OH)_2$ и $Cr_2Cl_2(OH)_4$, и наконецъ гидратъ $Cr_2(OH)_6$.

Гидратъ хрома $Cr_2(OH)_6$ осаждается изъ растворовъ солей окиси хрома дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей въ видѣ объемистаго сѣро-голубаго осадка, который легко растворяется въ избыткѣ ѣдкаго кали и натра зеленымъ цвѣтомъ (въ амміакѣ онъ растворяется только весьма трудно); при кипяченіи щелочнаго раствора снова выдѣляется гидратъ. При накаливаніи гидратъ переходитъ въ окись:

$$Cr_2(OH)_6 = Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

Окись хрома Cr_2O_3 получается также, въ видѣ зеленаго порошка, если накалить хромовый ангидридъ:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

или двухромово-амміевую соль:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2.$$

Въ видѣ почти черныхъ, гексагональныхъ кристалловъ

она получается, если пропускать пары хлорокиси хрома черезъ накаленную трубку:

$$2CrO_2Cl_2 = Cr_2O_3 + 2Cl_2 + O.$$

Прокаленная окись хрома почти нерастворима въ кислотахъ. Она окрашиваетъ кремневые сплавы въ изумрудный цвѣтъ и употребляется поэтому въ стеклянномъ и фарфоровомъ производствахъ.

Особый гидратъ хрома $Cr_2O(OH)_4$ или $Cr_2O_3 + 2H_2O$, обладающій прекрасно зеленымъ цвѣтомъ, употребляется въ техникѣ какъ зеленая краска, подъ названіемъ *гинетовой зелени* (vert de Guignet). Для полученія его двухромо-каліевую соль (1 ч.) сплавляютъ съ борной кислотой (3 ч.); массу выщелачиваютъ водою, которая растворяетъ образовавшуюся борно-каліевую соль, оставляя гинетову зелень.

Сѣрная соль окиси хрома $Cr_2(SO_4)_3$, получаемая раствореніемъ водной окиси хрома въ сѣрной кислотѣ, кристаллизуется при медленномъ испареніи раствора съ $12H_2O$ въ голубыхъ эктаэдрахъ, растворимыхъ въ водѣ фіолетовымъ цвѣтомъ. Если нагрѣвать растворъ, то фіолетовый цвѣтъ переходитъ въ зеленый, и по испареніи получается зеленая аморфная масса, растворъ которой при долгомъ стояніи снова переходитъ въ фіолетовый цвѣтъ и даетъ фіолетовые кристаллы сѣрной соли. Изъ фіолетоваго раствора спиртъ осаждаетъ кристаллическую сѣрную соль, въ зеленомъ же растворѣ не получается осадка. Сѣрно-хромовая соль поэтому является въ двухъ видоизмѣненіяхъ: въ *фіолетовомъ кристаллическомъ*, и въ *зеленомъ аморфномъ*. Вполнѣ подобнымъ образомъ содержатся и другія соли окиси хрома, к. т. Cr_2Cl_6 и $Cr_2(NO_3)_6$. Причина различія этихъ двухъ видоизмѣненій еще не разъяснена достовѣрно.

Подобно сѣрнымъ солямъ окиси алюминія, окиси желѣза и марганца, сѣрно-хромовая соль образуетъ съ сѣрно-щелочными солями двойныя соли, называемыя *квасцами* (стр. 385).

Хромо-каліевые квасцы $Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 24H_2O$, кристаллизуются большими темно-фіолетовыми октаэдрами. Они получаются удобнѣе всего дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида на подкисленный сѣрной кислотою растворъ двухромо-каліевой соли:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + H_2O.$$

Фіолетовый растворъ при нагрѣваніи до 80° дѣлается зеленымъ, и по испареніи даетъ аморфную зеленую массу.

Соли окиси хрома съ слабыми кислотами, к. т. съ угольной, сѣрнистой и съ сѣроводородомъ, не существуютъ, такъ какъ окись хрома, подобно окиси алюминія, имѣетъ только слабо основной характеръ (стр. 384). Углещелочныя соли и сѣрнистый аммоній поэтому осаждаютъ изъ растворовъ солей окиси хрома водную окись хрома.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2.$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S.$$

Въ соляхъ закиси хрома сѣрнистый аммоній даетъ черный осадокъ CrS.

Соединенія хромовой кислоты.

Въ высшей степени окисленія (CrO_3) хромъ имѣетъ вполнѣ металлоидный, кислотный характеръ. Хромовая кислота H_2CrO_4 вполнѣ аналогична сѣрной кислотѣ H_2SO_4, однако въ свободномъ состояніи не извѣстна, но распадается (подобно угольной кислотѣ) на ангидридъ и воду:

$$H_2CrO_4 = CrO_3 + H_2O.$$

Соли хромовой кислоты часто *изоморфны съ солями сѣрной кислоты*. Кромѣ этихъ солей нормальной кислоты существуютъ еще соли *полихромовыхъ кислотъ*, произво-

дящихся соединеніемъ двухъ или нѣсколькихъ частицъ нормальной хромовой кислоты (ср. поликислоты сѣрной и фосфорной кислотъ, стр. 187):

K_2CrO_4	$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_3O_{10}$ и т. д.
Хромо-каліевая соль.	Двухромово-каліевая соль.	Трихромо-каліевая соль.

Строеніе этихъ солей выражается формулами:

$$CrO_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases} \qquad \begin{matrix}CrO_2 - OK\\ \quad > O\\ CrO_2 - OK\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CrO_2 - OK\\ \quad > O\\ CrO_2\\ \quad > O\\ CrO_2 - OK\end{matrix}$$

Свободныя полихромовыя кислоты не получены; при выдѣленіи ихъ изъ солей болѣе крѣпкими кислотами онѣ распадаются на CrO_3 и воду.

Соли поликислотъ называются часто, хотя неправильно, кислыми солями; настоящихъ кислыхъ, или одкометальныхъ солей хромовая кислота не образуетъ.

Соли нормальной хромовой кислоты окрашены обыкновенно въ желтый, а соли дву-и три-хромовой кислотъ въ красный цвѣтъ. Онѣ получаются окисленіемъ соединеній окиси хрома:

$$Cr_2O_3 + O_3 = 2CrO_3.$$

Полихромовыя соли образуются изъ нормальныхъ солей дѣйствіемъ кислотъ:

$$2K_2CrO_4 + 2HNO_3 = K_2Cr_2O_7 + 2KNO_3 + H_2O.$$

Обратно, дѣйствіемъ щелочей и основаній полихромовыя соли переходятъ въ нормальныя соли:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O.$$

Образованіе поликислотъ вполнѣ аналогично образованію хромоваго ангидрида. Выдѣленная, болѣе крѣпкими кислотами, хромовая кислота, распадается на воду и ангидридъ, который присоединяется къ соли ($K_2CrO_4 + CrO_3 = K_2Cr_2O_7$),—или же, при избыткѣ кислоты, выдѣляется въ свободномъ состояніи.

Хромовый ангидридъ CrO_3 выдѣляется при смѣшеніи крѣпкаго раствора двухромово-каліевой соли съ крѣпкой сѣрной кислотою, въ видѣ красныхъ ромбическихъ призмъ, расплывающихся на воздухѣ и легко растворимыхъ въ водѣ. При нагрѣваніи кристаллы чернѣютъ, плавятся и разлагаются при 250° на окись хрома и кислородъ:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Хромовый ангидридъ дѣйствуетъ какъ весьма сильный окислитель; онъ окисляетъ и разрушаетъ органическія вещества и поэтому растворъ его не можетъ быть процѣженъ сквозь бумагу. Если на кристаллы налить крѣпкій спиртъ, то происходитъ вспышка; спиртъ сгараетъ и остается окись хрома. При дѣйствіи кислотъ, напр. сѣрной, ангидридъ относится какъ перекись: образуется соль окиси хрома и выдѣляется хлоръ:

$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6Cl + 6H_2O.$$

Возстановляющія тѣла, к. т. сѣрнистый ангидридъ и сѣроводородъ, раскисляютъ хромовый ангидридъ, какъ и соли хромой кислоты, въ окись хрома:

$$2CrO_3 + 3H_2S = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3S.$$

Хромово-каліевая соль K_2CrO_4 или *желтая хромовая соль* получаемая изъ двухромовой соли прибавленіемъ ѣдкаго кали, образуетъ желтые ромбическіе кристаллы, изоморфные съ сѣрно-каліевой солью; изъ смѣси обѣихъ солей кристаллизуется изоморфная смѣсь.

Двухромово-каліевая соль $K_2Cr_2O_7$ или *красная хромовая соль* есть самая употребительная изъ хромовыхъ солей и добывается большими массами окисленіемъ хромистаго желѣзняка; въ техникѣ она носитъ названіе *хромпика.* Для полученія ея измельченный хромистый желѣзнякъ $Cr_2O_3.FeO$ сплавляютъ съ поташемъ и селитрою;

образуется хромово-каліевая соль K_2CrO_4 и окись желѣза. Первую выщелачиваютъ водою и прибавляютъ къ раствору уксусной или азотной кислоты; по сгущеніи раствора кристаллизуется двухромокаліевая соль.

Способъ этотъ замѣненъ теперь въ техникѣ слѣдующимъ болѣе дешевымъ. Измельченный хромистый желѣзнякъ, смѣшанный съ известью, накаливаютъ въ пламенной печи при доступѣ воздуха. Образовавшуюся хромо-кальціевую соль $CaCrO_4$, дѣйствіемъ разведенной сѣрной кислоты, превращаютъ въ растворимую двухромовую соль $CaCr_2O_7$, которую затѣмъ разлагаютъ углекаліевой солью.

Двухромово-каліевая соль кристаллизуется большими красными триклиномѣрными призмами, которыя растворяются въ 10 ч. воды при средней температурѣ. При накаливаніи соль плавится и разлагается на нормальную соль, окись хрома и кислородъ:

$$2K_2CrO_7 = 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3O.$$

При нагрѣваніи соли съ сѣрной кислотою, образуются хромовые квасцы и выдѣляется кислородъ:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 4H_2O + 3O.$$

Реакція эта часто употребляется для добыванія вполнѣ чистаго кислорода. Растворъ этихъ тѣлъ часто служитъ въ лабораторіяхъ какъ окислительное средство.

Хромово-натріевая соль $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, **расплывающаяся на воздухѣ, соотвѣтствуетъ глауберовой соли $Na_2SO_4 + 10H_2O$. Баріевая и стронціевая соль $BaCrO_4$ и $SrCrO_4$ почти нерастворимы въ водѣ. Кальціевая соль $CaCrO_4$ трудно растворима въ водѣ и кристаллизуется, подобно гипсу, съ $2H_2O$. Магніевая соль $MgCrO_4 + 7H_2O$ легко растворима и сполнѣ аналогична сѣрно-магніевой соли.**

Всѣ хромовыя соли тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ и получаются обмѣннымъ разложеніемъ.

Хромово-свинцовая соль $PbCrO_4$, **получаемая смѣшеніемъ растворовъ свинцовой соли и хромово-каліевой соли, составляетъ аморфный желтый порошокъ и употребляется какъ желтая краска. При накаливаніи она плавится и разлагается затѣмъ, выдѣляя кислородъ; вслѣдствіе этого она употребляется также для сжиганія углеродистыхъ соединеній при элементарномъ анализѣ. Въ самородномъ состояніи хромово-свинцовая соль образуетъ** *красную свинцовую руду.*

Окиселъ CrO_2, называемый *перекисью хрома*, и получаемый, между прочимъ, осторожнымъ накаливаніемъ хромоваго ангидрида, вѣроятно, представляетъ солеобразное соединеніе: $CrO.CrO_3$ или $Cr_2O_3.CrO_3$. Гидратъ перекиси осаждается, если смѣшать растворъ соли окиси хрома съ хромово-каліевой солью. При нагрѣваніи съ соляной кислотою перекись выдѣляетъ хлоръ.

Хлорангидриды хромовой кислоты. **Хромовая кислота образуетъ подобные хлорангидриды какъ и сѣрная кислота (стр. 188). Хлористому сульфурилу SO_2Cl_2 соотвѣтствуетъ хлористый хромилъ CrO_2Cl_2, а первому хлорангидриду сѣрной кислоты $SO_2\begin{smallmatrix}-Cl\\-OH\end{smallmatrix}$ соотвѣтствуетъ соль $CrO_2\begin{smallmatrix}-Cl\\-OK\end{smallmatrix}$:**

$$\overset{VI}{CrO_2}\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} \qquad \overset{I}{CrO_2}\begin{matrix}-Cl\\-OK\end{matrix} \qquad \overset{VI}{CrO_2}\begin{matrix}-OK\\-OK\end{matrix}$$

Хлористый хромилъ CrO_2Cl_2 **образуется при нагрѣваніи смѣси двухромово-каліевой соли и хлористаго натрія съ сѣрной кислотой; перегоняется темнокрасная, дымящаяся на воздухѣ жидкость, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,92. Она кипитъ при 118°, плотность паровъ ея = 77,7 (H = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ $CrO_2Cl_2 = 155$. Хлористый хромилъ дѣйствуетъ сильно окислительнымъ образомъ; водою разлагается по уравненію:**

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl.$$

Если нагрѣвать двухромово-каліевую соль съ крѣпкой соляной кислотою, то по охлажденіи раствора, кристал-

лизуется соль $CrO_2\begin{cases}OK\\Cl\end{cases}$, называемая **хлоро-хромовою солью**, въ большихъ красныхъ призмахъ или таблицахъ. Будучи нагрѣто до 100°, соединенiе это выдѣляетъ хлоръ; водою оно разлагается на хлористый калiй и хромовый ангидридъ.

Весьма характерна для хромовой кислоты слѣдующая реакцiя. Если къ раствору CrO_3, или къ подкисленному раствору хромовой соли, прибавить растворъ перекиси водорода, то жидкость окрашивается въ прекрасный синiй цвѣтъ. Природа тѣла, обусловливающаго это окрашиванiе, неизвѣстна; обыкновенно принимаютъ, что это высшая степень окисленiя хрома. Взбалтывая растворъ съ эфиромъ, послѣднiй окрашивается въ синiй цвѣтъ, извлекая соединенiе изъ воднаго раствора. Эфирный растворъ синяго вещества болѣе постояненъ чѣмъ водный растворъ; оба однако скоро обезцвѣчиваются выдѣляя кислородъ.

Молибденъ.

Mo = 96.

Молибденъ встрѣчается въ природѣ довольно рѣдко, преимущественно въ видѣ сѣрнистаго молибдена MoS_2 (*молибденовый блескъ*) и въ видѣ молибденово-свинцовой соли $PbMoO_4$ (*желтая свинцовая руда*). Металлическiй молибденъ, получаемый возстановленiемъ хлористыхъ и кислородныхъ соединенiй его при накаливанiи въ струѣ водорода, имѣетъ серебристо-бѣлый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 8,6. Онъ весьма твердъ и плавится труднѣе платины. При накаливанiи на воздухѣ онъ окисляется въ молибденовый ангидридъ MoO_3. Онъ растворяется въ крѣпкой сѣрной и азотной кислотахъ.

Подобно хрому молибденъ образуетъ соединенiя типовъ MoX_2, Mo_2X_6, MoX_4 и MoX_6; кромѣ ихъ, извѣстно однако также соединенiе $MoCl_5$, въ которомъ молибденъ является элементомъ пятиатомнымъ.

Хлористыя соединенiя $MoCl_2$ и Mo_2Cl_6 образуютъ соотвѣтствующiе окислы и гидраты $Mo(OH)_2$ и $Mo_2(OH)_6$, изъ которыхъ послѣднiй съ кислотами даетъ соли. Точно также четырехъ-хлористый молибденъ $MoCl_4$ способенъ образовать окись, гидрокись и кислотныя соли. Двусѣрнистый молибденъ MoS_2, получаемый накаливанiемъ трехсѣрнистаго соединенiя MoS_3 безъ доступа воздуха, образуетъ черный блестящiй порошокъ; въ самородномъ состоянiи онъ встрѣчается въ видѣ гексагональныхъ кристалловъ съ уд. вѣсомъ 4,5 и называется молибденовымъ блескомъ.

Пятихлористый молибденъ $MoCl_5$ получается накаливанiемъ молибдена или MoS_2 въ струѣ хлора, въ видѣ темнозеленой массы съ металлическимъ блескомъ, которая плавится при 194° и перегоняется около 268°; плотность пара = 136 и соотвѣтствуетъ молекулярной формулѣ $MoCl_5$ = 273. Пятихлористый молибденъ дымится на воздухѣ, расплывается и легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При накаливанiи въ струѣ водорода или двуокиси углерода онъ превращается въ $MoCl_2$ и Mo_2Cl_6.

Шестихлористый молибденъ $MoCl_6$ не извѣстенъ, но существуютъ хлорокиси $MoOCl_4$ и MoO_2Cl_2; первая получается накаливанiемъ смѣси MoO_3 и угля въ струѣ хлора, въ видѣ кристаллической зеленой массы, которая уже ниже 100° превращается въ темнозеленый паръ.

Молибденовый ангидридъ MoO_3, получаемый обжиганiемъ металлическаго и сѣрнистаго молибдена, представляетъ бѣлую аморфную массу, которая при нагрѣванiи желтѣетъ, плавится при красномъ жарѣ, а затѣмъ возгоняется. Въ водѣ и кислотахъ онъ не растворимъ, но растворяется легко въ ѣдкихъ щелочахъ и въ амміакѣ. При сплавленiи ангидрида съ ѣдкими и угольными щелочами получаются соли, производящiяся, какъ отъ нормальной молибденовой кислоты H_2MoO_4, такъ и отъ поликислотъ, и которыя соотвѣтствуютъ полихромовымъ солямъ (стр. 402):

$$K_2MoO_4,\ K_2Mo_2O_7,\ K_2Mo_3O_{10},\ Na_2Mo_4O_{13},\ K_6Mo_7O_{24}\ \text{и др.}$$

Аммонiевая соль $(NH_4)_2MoO_4$, получаемая растворенiемъ ангидрида въ крѣпкомъ амміакѣ, употребляется въ лабораторiяхъ, какъ реактивъ на фосфорную кислоту. Она выдѣляется въ кристаллахъ, если къ раствору прибавить спиртъ; если же растворъ выпарить, то кристаллизуется соль $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$. При накаливанiи обѣ соли разлагаются, оставляя молибденовый ангидридъ.

Если къ крѣпкому раствору молибденовой соли прибавить немного соляной кислоты, то выдѣляется бѣлый кристаллическiй осадокъ — **молибденовая кислота** H_2MoO_4, которая легко растворяется въ избыткѣ соляной кислоты. Растворъ этотъ дѣйствiемъ цинка окрашивается сначала въ голубой, затѣмъ въ зеленый и наконецъ въ бурый цвѣтъ, вслѣдствiе образованiя низшихъ окисловъ молибдена (какъ то $Mo_3O_8 = MoO_2.2MoO_3$).

Подобныя поли-кислоты молибденовая кислота способна образо-

вать также съ фосфорной и мышьяковой кислотами, напр. $10MoO_3 \cdot H_3PO_4$. Эти кислоты характеризуются тѣмъ, что онѣ съ щелочными металлами (за исключеніемъ натрія), съ амміакомъ и съ органическими щелочами образуютъ *фосфорно-молибденовыя соли* нерастворимыя въ разведенныхъ кислотахъ. Если къ раствору молибденово-аммоніевой соли въ разведенной азотной кислотѣ прибавить растворъ фосфорной (или мышьяковой) соли, то получается кристаллическій желтый осадокъ фосфорно-молибденово-аммоніевой соли, состава $10MoO_3 \cdot PO_4(NH_4)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Реакція эта служитъ для открытія и отдѣленія фосфорной кислоты.

Трех-сѣрнистый молибденъ MoS_3 выдѣляется изъ подкисленнаго раствора молибденовой соли, дѣйствіемъ сѣроводорода, въ видѣ бураго осадка. Онъ растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ и образуетъ сульфосоли. При накаливаніи безъ доступа воздуха онъ превращается въ черный дву-сѣрнистый молибденъ MoS_2, который въ самородномъ состояніи образуетъ молибденовый блескъ.

Вольфрамъ.

$W = 184$.

Вольфрамъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ солей вольфрамовой кислоты: желѣзная соль $FeWO_4$ составляетъ минералъ *вольфрамъ*, кальціевая соль $CaWO_4$ образуетъ *шеэлитъ* или *тунгстенъ*, а свинцовая соль $PbWO_4$ — *шеэлеву свинцовую руду*.

Металлическій вольфрамъ получается подобно молибдену, при накаливаніи окисловъ его въ струѣ водорода. Онъ имѣетъ желѣзно-сѣрый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 16,6; весьма твердъ и тугоплавокъ. Накаленный на воздухѣ, онъ сгараетъ въ вольфрамовый ангидридъ.

Подобно молибдену вольфрамъ образуетъ хлористыя соединенія WCl_2, WCl_4, WCl_5 и WCl_6, изъ которыхъ первыя два нелетучи.

Пятихлористый вольфрамъ WCl_5 получается перегонкою WCl_6 въ струѣ водорода или двуокиси углерода и образуетъ черные игольчатые кристаллы. Плавится при 248° и кипитъ при 275°, превращаясь въ темнобурый паръ, плотности 180 ($WCl_5 = 361$). Въ сѣроуглеродѣ онъ растворяется темносинимъ цвѣтомъ; водою превращается въ голубую окись W_2O_5.

Шестихлористый вольфрамъ WCl_6, получаемый накаливаніемъ металлическаго вольфрама, или смѣси минерала вольфрама съ углемъ, въ струѣ хлора, образуетъ черно-фіолетовую кристаллическую массу, которая плавится при 275° и кипитъ при 346°. Плотность пара = 198 ($WCl_6 = 397$). Водою онъ разлагается въ вольфрамовую кислоту.

Хлороокись вольфрама $WOCl_4$ образуетъ красные кристаллы, плавится при 210° и кипитъ при 227°; плотность пара = 171 ($WOCl_4 = 342$). Хлороокись WO_2Cl_2 возгоняется желтыми листочками.

Вольфрамовый ангидридъ WO_3 осаждается изъ горячихъ растворовъ вольфрамовыхъ солей, дѣйствіемъ азотной кислоты, въ видѣ желтаго осадка; онъ не растворимъ въ кислотахъ, но растворяется въ ѣдкомъ кали и натрѣ. Изъ холодныхъ растворовъ вольфрамовыхъ солей осаждается кислотами вольфрамовая кислота $WO(OH)_4$, которая надъ сѣрной кислотой переходитъ въ кислоту $WO_2(OH)_2$, а при 100° въ мета-кислоту $H_2W_2O_7 = W_2O_5(OH)_2$.

Вольфрамовая кислота образуетъ нормальныя соли и полисоли, вполнѣ аналогичныя съ молибденовыми солями. Натріевая соль $Na_2WO_4+2H_2O$ и метанатріевая соль $Na_2W_4O_{13}+10H_2O$ употребляется въ техникѣ; пропитанныя ими ткани не сгараютъ пламенемъ, но только истлѣваютъ.

Съ фосфорной и мышьяковой кислотами вольфрамовая кислота образуетъ двойныя кислоты, вполнѣ сходныя съ соотвѣтствующими соединеніями молибденовой кислоты.

Металлическій вольфрамъ употребляется для приготовленія *вольфрамовой стали*; небольшая примѣсь его значительно увеличиваетъ твердость стали.

Уранъ.

$U = 240$.

Уранъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *урановой смоляной руды*, соединенія закиси и окиси урана $UO_2 \cdot 2UO_3 = U_3O_8$.

Металлическій уранъ получается дѣйствіемъ натрія на хлористый уранъ. Онъ имѣетъ стально-сѣрый цвѣтъ; удѣльный вѣсъ его 18,3. При накаливаніи на воздухѣ, онъ сгараетъ въ закись-окись.

Уранъ образуетъ два ряда соединеній. Въ однѣхъ уранъ является элементомъ четырехатомнымъ UX_4; онѣ названы соединеніями *закиси*, весьма непостоянны и легко окисляются въ соединенія шестиатомнаго урана. Закись урана имѣетъ основной характеръ и образуетъ съ кислотами соли.

Соединенія шестиатомнаго урана называются *окисными*. Окись урана UrO_3 и гидратъ $UO_2(OH)_2$ имѣютъ преимущественно основной характеръ, но они способны также образовать соли съ основаніями, называемыя *уранатами*. Въ кислотныхъ соляхъ напр. $UO_2(NO_3)_2$, $UO_2 \cdot SO_4$, группа UO_2 играетъ роль двуатомнаго радикала; она названа *ураниломъ*, а соли — *солями уранила*.

Закисныя соединенія урана UX_4.

Хлористый уранъ UCl_4, получаемый накаливаніемъ урана въ струѣ хлора, образуетъ черно-зеленые октаэдры съ металлическимъ блескомъ. Онъ расплывается на воздухѣ и растворяется въ водѣ съ шипѣніемъ; при выпариваніи раствора остается гидратъ урана $U(OH)_4$.

Закись урана UO_2 получается накаливаніемъ другихъ окисловъ урана въ струѣ водорода, въ видѣ чернаго порошка. При накаливаніи на воздухѣ она переходитъ въ закись-окись $UrO_2 . 2UrO_3$.

Въ азотной и крѣпкой сѣрной кислотахъ закись урана растворяется, образуя соли, окрашенныя въ зеленый цвѣтъ. Сѣрноурановая соль $Ur(SO_4)_2 + 8H_2O$ образуетъ зеленые кристаллы. Ѣдкія щелочи выдѣляютъ изъ солей *гидратъ урана* $U(OH)_4$ въ видѣ бураго порошка.

Соединенія шестиатомнаго урана.

Окись урана UrO_3 или окись уранила $UO_2.O$, получается при накаливаніи азотно-ураниловой соли при 250°, въ видѣ желтаго порошка. При слабомъ нагрѣваніи азотной соли получается *гидратъ уранила* $UrO_2(OH)_2$ или урановая кислота, въ видѣ желтаго аморфнаго порошка.

Азотная соль уранила $UrO_2(NO_3)_2$, получаемая раствореніемъ закиси или окиси урана, или проще урановой смоляной руды, въ азотной кислотѣ, кристаллизуется съ $6H_2O$ въ большихъ зелено-желтыхъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ и спиртѣ. Если къ раствору прибавить сѣрной кислоты, то, по испареніи, кристаллизуется сѣрно-ураниловая соль $UrO_2(SO_4) + 6H_2O$ въ лимонно-желтыхъ иглахъ.

Ѣдкія щелочи осаждаютъ изъ растворовъ ураниловыхъ солей желтые осадки щелочныхъ уранатовъ: $K_2U_2O_7$, $Na_2U_2O_7$; они нерастворимы въ водѣ, но растворяются въ кислотахъ. Натріевая соль встрѣчается въ продажѣ подъ названіемъ *урановой желтой краски* и употребляется для окраски стекла и фарфора. Такъ называемую закись-окись урана, получаемую накаливаніемъ всѣхъ окисловъ урана на воздухѣ, и образующую въ самородномъ состояніи *смоляную руду*, слѣдуетъ разсматривать какъ уранатъ закиснаго урана: $(\overset{VI}{U}O_2.O_2)_2\overset{IV}{U} = U_3O_8$.

Многія соли уранила показываютъ прекрасную флюоресценцію. Окись урана UO_3 окрашиваетъ стеклянные сплавы въ прекрасный зелено-желтый цвѣтъ — *урановое стекло*. Закись UO_2 окрашиваетъ стекло и фарфоръ въ черный цвѣтъ.

Кромѣ этихъ соединеній, въ которыхъ уранъ является элементомъ 4 и 6-атомнымъ, онъ, подобно молибдену и вольфраму, образуетъ еще *пятихлористое* соединеніе $UrCl_5$, получаемое пропусканіемъ хлора черезъ нагрѣтую смѣсь окисловъ урана съ углемъ. Оно образуетъ темнокрасныя иглы съ металлическимъ зеленымъ отливомъ. На воздухѣ расплывается въ зеленоватую жидкость; при накаливаніи распадается на $UrCl_4$ и Cl_2.

Затѣмъ извѣстенъ еще окиселъ UrO_4, который съ основаніями способенъ давать соли.

Марганецъ.

$Mn = 54{,}8$,

По положенію, занимаемому марганцомъ въ естествен-
ной системѣ элементовъ, онъ относится къ галоидамъ,
какъ хромъ къ элементамъ группы сѣры. Это сходство про-
является при высшей степени окисленія марганца. Мар-
ганцовый ангидридъ Mn_2O_7 и марганцовая кислота $HMnO_4$
вполнѣ аналогичны Cl_2O_7 (или J_2O_7) и $HClO_4$. Соли хлор-
ной и марганцовой кислотъ весьма сходны и большей
частью изоморфны. Въ этихъ соединеніяхъ марганецъ,
подобно галоидамъ, является элементомъ семиатомнымъ.

Этимъ ограничивается однако сходство марганца съ
галоидами. Во всѣхъ другихъ соединеніяхъ марганецъ
проявляетъ полное сходство съ соединеніями хрома и
желѣза. Подобно этимъ металламъ онъ образуетъ три
ряда солей:

1) Въ соединеніяхъ *закиси* MnO, марганецъ является
двуатомнымъ элементомъ. Соли закиси, называемыя так-
же *марганцовистыми*, болѣе постоянны, чѣмъ другія соли
и составляютъ обыкновенныя соли марганца. Онѣ впол-
нѣ сходны и большей частью изоморфны съ солями за-
киси желѣза, закиси хрома и металловъ магніевой груп-
пы.

2) *Соли окиси* марганца Mn_2O_3 сходны и изоморфны
съ солями окиси желѣза, хрома и алюминія; однако онѣ
гораздо менѣе постоянны и легко раскисляются въ соли
закиси марганца. Составъ ихъ объясняютъ, какъ при
хромѣ и желѣзѣ, четырехатомностью марганца.

3) Наконецъ, соединенія *марганцовистой кислоты* $H_2MnO_4 = MnO_2(OH)_2$, гдѣ марганецъ является элементомъ шестиатомнымъ, сходны и изоморфны съ соединеніями желѣзной и хромовой кислотъ, а слѣдовательно и сѣрной кислоты. Такимъ образомъ металлъ марганецъ, представляющій въ низшей степени окисленія сильное основаніе, по мѣрѣ присоединенія кислорода, становится все менѣе металличнымъ и основнымъ и пріобрѣтаетъ металлоидный характеръ сѣры и наконецъ галоидовъ. Тоже самое проявляется, какъ мы видѣли, надъ хромомъ и желѣзомъ, а въ меньшей степени, и надъ другими металлами *).

Марганецъ (Manganum) весьма распространенъ въ природѣ. Въ металлическомъ состояніи онъ встрѣчается въ метеоритахъ. Важнѣйшія самородныя соединенія его суть: *пиролюзитъ* или *бурый марганецъ* MnO_2, *гаусманитъ* Mn_3O_4 (соотвѣтствующій магнитному желѣзняку Fe_3O_4), *браунитъ* Mn_2O_3, *манганитъ* $Mn_2O_3.H_2O$, *марганцовый шпатъ* $MnCO_3$.

Металлическій марганецъ добывается изъ кислородныхъ соединеній при сильномъ накаливаніи ихъ съ углемъ. Онъ имѣетъ сѣровато-бѣлый цвѣтъ, весьма твердъ, хрупокъ и тугоплавокъ; удѣльный вѣсъ его 7,2. На влажномъ воздухѣ онъ легко окисляется; онъ разлагаетъ воду при кипяченіи и легко растворяется въ кислотахъ, образуя соли закиси марганца.

---

*) Наоборотъ, металлоиды и слабо основные металлы, присоединяя водородъ или углеводородныя группы (к. т. CH_3, C_2H_5), пріобрѣтаютъ сильно основной, щелочной характеръ. Группы NH_4 (аммоній), $P(CH_3)_4$ тетраметилфосфоній, $S(C_2H_5)_3$ — триэтилсульфинъ, $Sn(CH_3)_3$—триметил-олово и т. д., проявляютъ металлическій характеръ: гидрокиси ихъ $N(CH_3)_4OH$, $S(C_2H_5)_3OH$, $Sn(CH_3)_3OH$ имѣютъ щелочной характеръ и вполнѣ сходны съ ѣдкими кали и натромъ (KOH и NaOH).

Соединенія закиси марганца.

Закись марганца MnO получается при накаливаніи угле-марганцовистой соли безъ доступа воздуха, или при нагрѣваніи окисловъ марганца въ струѣ водорода. Она представляетъ зеленый порошокъ, который легко окисляется на воздухѣ, превращаясь въ бурую закись-окись Mn_3O_4.

Гидратъ марганца $Mn(OH)_2$ осаждается изъ растворовъ солей закиси марганца ѣдкими щелочами, въ видѣ красновато-бѣлаго, объемистаго осадка, который легко окисляется на воздухѣ въ гидратъ окиси марганца $Mn_2(OH)_6$.

Соли закиси марганца окрашены въ блѣдно-красноватый цвѣтъ, и получаются раствореніемъ окисловъ марганца въ кислотахъ.

Хлористый марганецъ $MnCl_2$ кристаллизуется изъ водного раствора съ $4H_2O$ въ красноватыхъ таблицахъ. При нагрѣваніи онъ разлагается, выдѣляя хлороводородъ. Безводный хлористый марганецъ получается накаливаніемъ двойной соли $MnCl_2.2NH_4Cl+H_2O$ (срав. хлористый магній) и нагрѣваніемъ окисловъ марганца въ струѣ хлороводорода; красноватая кристаллическая масса, расплывающаяся на воздухѣ.

Сѣрно-марганцовистая соль $MnSO_4$ кристаллизуется ниже $+6°$ съ $7H_2O$ (подобно сѣрно-магніевой и сѣрно-желѣзистой солямъ), при обыкновенной же температурѣ съ $5H_2O$ (подобно сѣрно-мѣдной соли); при нагрѣваніи соль легко отдаетъ воду, за исключеніемъ послѣдней частицы, которая весьма прочно связана (срав. сѣрно-магніевую соль). Съ сѣрно-щелочными солями она образуетъ двойныя соли, напр. $MnSO_4.K_2SO_4+6H_2O$.

Угле-марганцовистая соль $MnCO_3$, образующая въ самородномъ состояніи *марганцовый шпатъ*, осаждается изъ растворовъ марганцовистыхъ солей углещелочными солями, въ видѣ бѣлаго порошка, окисляющагося на воз-

духѣ. Марганцовый шпатъ изоморфенъ съ известковымъ шпатомъ.

Сѣрнистый марганецъ MnS, встрѣчаемый въ видѣ марганцовой обманки, осаждается изъ растворовъ марганцовистыхъ солей дѣйствіемъ сѣрнистаго аммонія, въ видѣ объемистаго осадка тѣлеснаго цвѣта; окисляясь на воздухѣ онъ бурѣетъ.

Соединенія окиси марганца

Окись марганца Mn_2O_3, образующая минералъ *браунитъ*, получается при накаливаніи окисловъ марганца въ струѣ кислорода; она представляетъ черный порошокъ.

Гидратъ окиси марганца $Mn_2(OH)_6$, осаждаемый изъ марганцовыхъ солей амміакомъ, образуетъ черно-бурый порошокъ. Окись и гидратъ, растворяясь въ соляной кислотѣ, даютъ двухлористый марганецъ, при чемъ выдѣляется хлоръ:

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2.$$

Закись-окись марганца $Mn_3O_4 = MnO.Mn_2O_3$ встрѣчается въ видѣ *браунита* въ темнобурыхъ квадратныхъ октаэдрахъ, и изоморфна съ магнитнымъ желѣзнякомъ Fe_3O_4. Она образуется при накаливаніи всѣхъ окисловъ марганца на воздухѣ. Соляная кислота дѣйствуетъ на Mn_3O_4 по уравненію:

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2.$$

Окись марганца представляетъ весьма слабое основаніе; соли ея весьма непостоянны и отдавая кислородъ легко переходятъ въ соли закиси.

Сѣрно-марганцовая соль $Mn_2(SO_4)_3$ получается въ видѣ темно-зеленаго порошка, если водную перекись облить

крѣпкой сѣрной кислотою (при чемъ выдѣляется кислородъ). Она расплывается на воздухѣ и растворяется въ водѣ темно-краснымъ цвѣтомъ. Съ сѣрно-каліевой солью она образуетъ *марганцовые квасцы* $Mn_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 24H_2O$. При нагрѣваніи раствора, а также при разбавленіи водою, обѣ соли разлагаются.

Перекись марганца MnO_2 встрѣчается въ природѣ какъ *пиролюзитъ* (*бурый марганецъ*) въ видѣ темносѣрыхъ волокнистыхъ массъ, или въ почти черныхъ ромбическихъ призмахъ съ металлическимъ блескомъ. При слабомъ накаливаніи она превращается въ окись, а при сильномъ въ закись-окись марганца:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2;$$

вслѣдствіе чего она часто употребляется для добыванія кислорода. При нагрѣваніи съ соляной кислотою она выдѣляетъ хлоръ:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Искуственнымъ путемъ перекись марганца получается въ видѣ различныхъ гидратовъ:

$$MnO_2.H_2O.\ MnO_2.2H_2O,$$

если черезъ растворъ соли закиси марганца, къ которому прибавлена сода и уксусная кислота, пропускать хлоръ. Въ холодной соляной кислотѣ осажденная перекись марганца растворяется безъ выдѣленія хлора, при чемъ, вѣроятно, образуется $MnCl_4$, разлагающійся при нагрѣваніи на $MnCl_2$ и Cl_2. (ср. перекись свинца).

Перекись марганца употребляется въ техникѣ преимущественно для добыванія хлора, при чемъ она превращается въ хлористый марганецъ. При цѣнности перекиси весьма желательно въ техникѣ возстановить ее изъ остатковъ; такая *регенерація* перекиси производится теперь на химическихъ заводахъ по способу Weldon'a слѣдующимъ образомъ. Растворъ хлористаго марганца, содержащій избытокъ соляной кислоты, насыщаютъ известью и отдѣляютъ

выдѣленную окись желѣза отстаиваніемъ. Свѣтлый растворъ затѣмъ переводятъ въ высокій чугунный цилиндръ, прибавляютъ известковаго молока и вдуваютъ нагрѣтый воздухъ. Тогда смѣсь нагрѣвается и осаждается бѣловатая илистая масса, состава MnO_3Ca или $MnO_2.CaO$, называемая манганитомъ кальція:

$$MnCl_2 + 2CaO + O = MnO_3Ca + CaCl_2.$$

Эта масса прямо употребляется для добыванія хлора, такъ какъ она съ соляной кислотою содержится какъ смѣсь MnO_2 съ CaO.

Кислотныя соединенія марганца.

Если накаливать кислородныя соединенія марганца съ ѣдкимъ кали при доступѣ воздуха или же, что удобнѣе, въ смѣси съ окисляющими веществами, напр. съ селитрою, то получается темно-зеленая масса, которая съ водою даетъ растворъ съ тѣмъ же окрашиваніемъ. При испареніи этого раствора подъ воздушнымъ насосомъ получаются темно-зеленые кристаллы **марганцовисто-каліевой соли** K_2MnO_4, изоморфные съ сѣрно- и хромово-каліевой солью. Въ ѣдкихъ щелочахъ кристаллы растворяются безъ измѣненія, водою они разлагаются, выдѣляя бурый осадокъ водной перекиси марганца, а зеленый растворъ переходитъ въ красный растворъ **марганцово-каліевой соли** $KMnO_4$:

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2.H_2O + 4KOH.$$

Подобное превращеніе зеленой марганцовистой соли въ красную марганцовую соль происходитъ еще скорѣе при дѣйствіи кислотъ:

$$3K_2MnO_4 + 4HNO_3 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KNO_3 + 2H_2O.$$

Вслѣдствіе такой легкой превращаемости, марганцовисто-каліевая соль названа была *минеральнымъ хамелеономъ*.

Марганцово-каліевая соль $KMnO_4$ получается обыкновенно, пропуская черезъ растворъ зеленой соли угольный ангидридъ, пока жидкость не приметъ чисто красный цвѣтъ. При испареніи раствора она кристаллизуется темно-красными ромбическими призмами, изоморфными съ хлорно-каліевой солью $KClO_4$. Она растворяется въ 12 ч. холодной воды.

Растворъ марганцово-каліевой соли дѣйствуетъ сильно окислительнымъ образомъ, переводя низшіе окислы въ высшіе; при этомъ сама соль раскисляется въ безцвѣтную соль закиси марганца. Если къ подкисленному раствору соли закиси желѣза прибавить растворъ марганцовой соли, то послѣдній обезцвѣчивается и получается растворъ солей окиси желѣза и закиси марганца:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O + K_2SO_4.$$

Подобнымъ образомъ марганцовая соль окисляетъ и разрушаетъ всѣ органическія вещества, такъ что растворъ ея нельзя цѣдить сквозь бумагу; вслѣдствіе этого она употребляется какъ дезинфекціонное средство.

Съ перекисью водорода марганцовая соль реагируетъ по уравненію (ср. стр. 84):

$$Mn_2O_7.K_2O + 5H_2O_2 = 2MnO + K_2O + 5H_2O + 5O_2;$$

образованіе основныхъ окисловъ требуетъ присутствія кислоты.

Другія соли марганцовой кислоты также весьма сходны и изоморфны съ солями хлорной кислоты. Натріевая соль легко растворима въ водѣ и дурно кристаллизуется.

Если смѣшать марганцовую соль съ охлажденной крѣпкой сѣрной кислотою, то выдѣляется густая жидкость, представляющая **марганцовый ангидридъ** Mn_2O_7. При осторожномъ нагрѣваніи ангидридъ превращается въ темно-фіолетовый паръ, при быстромъ же нагрѣваніи взрываетъ. Онъ дѣйствуетъ сильно окислительнымъ образомъ; бумага, спиртъ и другія органическія вещества въ прикосновеніи съ нимъ загораются.

Изъ всѣхъ извѣстныхъ элементовъ намъ остается еще разсмотрѣть металлы, помѣщаемые въ VIII столбцѣ естественной системы элементовъ:

Fe = 56	Co = 58,6	Ni = 58,6
Ru = 103	Rh = 104	Pd = 106
Os = 196*)	Jr = 192,7	Pt = 196,7.

Элементы эти составляютъ средніе члены трехъ большихъ періодовъ, неимѣющіе аналоговъ въ двухъ малыхъ періодахъ (ср. стр. 244 и 246). Какъ по величинѣ атомнаго вѣса, такъ и по всему химическому и физическому характеру, они представляютъ постепенный переходъ отъ предидущихъ членовъ большихъ періодовъ (Mn и Cr, Mo, W) къ послѣдующимъ членамъ (Cu, Ag, Au). Занимая середины періодовъ, рядомъ стоящіе (гетерологическіе) элементы по физическимъ свойствамъ довольно сходны, и имѣютъ напр. близкіе удѣльные вѣса. Поэтому ихъ обыкновенно соединяютъ въ группы и различаютъ: группу желѣза (Fe, Co, Ni) съ удѣльн. вѣсомъ 7,8—8,6, группу рутенія или палладія (Ru, Rh, Pd) съ удѣльн. вѣсомъ 11,4—12,1 (легкіе платиновые металлы) и группу осмія или платины (Os, Jr, Pt) съ удѣльн. вѣсомъ 23,1—22,4 (тяжелые платиновые металлы.)

Съ другой стороны соподстоящіе (гомологичные) элементы по химическимъ свойствамъ проявляютъ такое же сходство, какъ и всѣ другія гомологичныя группы. Это главнымъ образомъ выражается надъ атомностью, которая опредѣляетъ формы, а слѣдовательно и свойства соединеній. Мы видѣли, что металлы Cr, Mo и W (группы VI) и Mn (группы VII) образуютъ высшіе окислы съ кислотнымъ характеромъ. Точно также Fe, Ru и Os образуютъ соли

$$FeO_4K_2 \quad RuO_4K_2 \quad OsO_4K_2,$$

производящіяся отъ непостоянныхъ окисловъ: FeO_3, RuO_3 и OsO_3. Эта кислотность исчезаетъ въ послѣдующихъ членахъ, въ Co, Rh, Jr и Ni, Pd, Pt, такъ какъ атомность ихъ быстро понижается.

Такимъ образомъ весь физическій и химическій характеръ разсматриваемыхъ 9-ти элементовъ вполнѣ опредѣляется ихъ положеніемъ въ періодической системѣ.

*) Какъ упомянуто на стр. 248 атомный вѣсъ осмія на основаніи періодической системы долженъ быть нѣсколько меньше, чѣмъ найдено опытомъ. Но такъ какъ осмій по всему своему характеру относится къ иридію и платинѣ вполнѣ какъ Ru къ Rh и Pd, или какъ Fe къ Co и Ni, то весьма вѣроятно, что атомный вѣсъ осмія не вѣрно установленъ, и что онъ окажется нѣсколько меньше атомнаго вѣса иридія.

Группа желѣза.

Металлы этой группы: желѣзо, кобальтъ и никкель, представляютъ постепенный переходъ отъ марганца къ мѣди. Особенно характерна для нихъ магнитность, свойственная не только свободнымъ металламъ, но и соединеніямъ ихъ.

Желѣзо образуетъ три ряда соединеній, по типамъ $\overset{VI}{Fe}O_3$, $\overset{IV}{Fe_2}O_3$, и $\overset{II}{Fe}O$. Высшая степень окисленія имѣетъ кислотный характеръ и соединенія ея вполнѣ сходны съ соединеніями марганцовистой и хромовой кислотъ; однако эти желѣзныя соединенія менѣе прочны. Для кобальта же и никкеля соотвѣтствующихъ соединеній не существуетъ.

Соединенія *окиси желѣза* Fe_2O_3, въ которыхъ заключается шести-атомная группа Fe_2 (ср. стр. 377), вполнѣ сходны и изоморфны съ соединеніями окиси марганца (Mn_2O_3), окиси хрома (Cr_2O_3) и окиси алюминія (Al_2O_3). Онѣ наиболѣе постоянны и составляютъ обыкновеннѣйшія соединенія желѣза. Окисныя же соединенія кобальта (Co_2O_3) весьма непостоянны; никкель же не образуетъ окисныхъ солей.

Наконецъ существуютъ *соединенія закиси* желѣза (FeO),

кобальта (CoO) и никкеля (NiO), въ которыхъ эти металлы являются двуатомными. Онѣ вполнѣ сходны и изоморфны съ соединеніями окиси мѣди и металловъ магніевой группы. Закисныя соединенія желѣза менѣе постоянны, чѣмъ окисныя и легко окисляются въ послѣднія. Постоянство закисныхъ соединеній кобальта и никкеля приближаетъ эти металлы къ мѣди и цинку.

Желѣзо.

Fe = 56.

Желѣзо (Ferrum), самый важный для практики металлъ, весьма распространено въ природѣ. Въ металлическомъ состояніи оно встрѣчается на земной поверхности только въ исключительныхъ случаяхъ (въ метеоритахъ), по причинѣ его легкой окисляемости. Существованіе его на другихъ небесныхъ свѣтилахъ (к. т. на солнцѣ), окруженныхъ водородной фотосферою, доказано спектральнымъ анализомъ.

Важнѣйшія желѣзныя руды суть: *желѣзный блескъ* или *красный желѣзнякъ* (окись желѣза Fe_2O_3), *бурый желѣзнякъ* (гидраты окиси желѣза), *магнитный желѣзнякъ* (Fe_3O_4), *шпатовый желѣзнякъ* ($FeCO_3$). Эти кислородныя руды служатъ исключительнымъ матеріаломъ для выплавки желѣза; другія руды, к. т. *желѣзный колчеданъ* FeS_2, менѣе пригодны. Вывѣтриваніемъ рудъ желѣзо переходитъ въ почву и принимается растеніями, для произрастанія которыхъ необходимо небольшое количество желѣза. Въ животныхъ желѣзо заключается преимущественно въ кровяныхъ шарикахъ.

Въ практикѣ различаютъ три главныхъ вида желѣза: *чугунъ, сталь и желѣзо* (кованое или полосовое), отличающіеся между собою химически по различному содержанію въ нихъ углерода.

Чугунъ заключаетъ отъ 3 до 6 процентовъ углерода, частью химически связаннаго, частью же примѣшаннаго

въ видѣ графита. При быстромъ охлажденіи сплавленнаго чугуна получается *бѣлый чугунъ*; въ которомъ бо́льшая часть углерода химически связана съ желѣзомъ. Онъ имѣетъ бѣловатый цвѣтъ, волокнистое или крупно-кристаллическое строеніе въ изломѣ, и весьма твердъ и хрупокъ. Удѣльный вѣсъ его 7,1. Плавится при 1400—1500 въ тѣстообразную массу, которая не годится для литья. За то химически связанный въ немъ углеродъ легко окисляется, почему бѣлый чугунъ служитъ для добыванія стали и желѣза.

При медленномъ охлажденіи сплавленнаго чугуна, бо́льшая часть углерода выдѣляется въ чугунѣ въ видѣ графита, и получается *сѣрый чугунъ*. Онъ имѣетъ сѣрый цвѣтъ, мелко-зернистое строеніе и удѣльный вѣсъ 7,5. Онъ менѣе твердъ и хрупокъ, чѣмъ бѣлый чугунъ, плавится при 1100—1200° и служитъ поэтому для отливки чугунныхъ предметовъ. Оба вида по хрупкости не могутъ быть кованы:

Сталь заключаетъ 0,9—2% химически связаннаго углерода. Она имѣетъ сѣро-стальный цвѣтъ и мелкозернистое строеніе; удѣльный вѣсъ ея 7,6—7,8. Сталь плавится труднѣе чугуна (при 1850°, но легче чѣмъ желѣзо; сплавленная сталь вполнѣ однородна и называется *литой сталью*. Быстро охлажденная сталь весьма тверда и хрупка, и называется *закаленною*; при медленномъ же охлажденіи она становится мягкою, упругою и легко куется—*отпущенная сталь*.

Желѣзо содержитъ 0,2—0,6 процентовъ углерода. Оно имѣетъ сѣрый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 7,6; оно довольно мягко, весьма вязко и хорошо куется и вытягивается въ листы и проволоку. Накаленное до красна желѣзо размягчается и способно свариваться. Кованное желѣзо имѣетъ зернистое, а вытянутое волокнистое сложеніе; послѣднее гораздо крѣпче и вязче. Отъ продолжительныхъ сотрясеній волокнистое мягкое желѣзо становится зернистымъ и хрупкимъ, и тогда легко ломается. Желѣзо плавится только при ярко бѣлокалильномъ жарѣ (2100°).

Металлургія желѣза. Добываніе желѣза основано на прокаливаніи кислородныхъ рудъ его съ углемъ при высокой температурѣ.

По древнему способу, руду накаливали съ углемъ въ духовой печи; при этомъ большая часть угля сгараетъ и получается небогатое углеродомъ желѣзо, въ видѣ пористой массы, обработываемой затѣмъ ковкою. Теперь же изъ рудъ сначала выплавляется легкоплавкій чугунъ, который затѣмъ переработывается въ сталь и желѣзо. Выплавка чугуна производится въ большихъ безпрерывно дѣйствующихъ *доменныхъ* или *шахтенныхъ* печахъ, наполняемыхъ попеременными слоями угля и смѣси измельченныхъ рудъ съ кремнеземистыми плавнями; требуемый для процесса воздухъ вдуваютъ воздуходувными машинами въ нижній горнъ печи. Сгараніемъ угля образуется окись углерода, возстановляющая окислы желѣза:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Образовавшееся сначала желѣзо, опускаясь въ печи, соединяется съ углемъ и образуетъ чугунъ, стекающій на дно печи. Землистыя подмѣси желѣзныхъ рудъ соединяются съ примѣшанными плавнями и образуютъ легкоплавкіе шлаки, предохраняющіе чугунъ отъ окисленія.

Получаемый такимъ образомъ чугунъ переработывается въ желѣзо и сталь, для чего требуется отнять отъ него углеродъ. Для полученія *желѣза*, чугунъ сплавляютъ въ открытыхъ горнахъ (*фришованіе*) или въ пламенныхъ печахъ (*пудлингованіе*) при доступѣ воздуха (прибавляя иногда окись желѣза), перемѣшивая массу пока она не сдѣлается тѣстообразною. При этомъ углеродъ сгараетъ и окисляются постороннія примѣси чугуна, к. т. сѣра, фосфоръ и кремній. Получаемую пудлинговую массу, чтобы придать ей большую однородность, проковываютъ и вытягиваютъ—полосовое желѣзо.

Сталь прежде получалась исключительно изъ желѣза (а не изъ чугуна) по способу *цементованія*. Для этого желѣзныя полосы накаливаютъ продолжительное время съ углемъ, при чемъ желѣзо съ поверхности соединяется съ углемъ. За тѣмъ полосы перековываютъ, слова накаливаютъ съ углемъ и повторяютъ эту операцію пока не получится сталь съ желаемыми свойствами. Сплавляя такую сталь въ тигляхъ получаютъ болѣе однородную массу—литая сталь.

Теперь сталь обыкновенно получаютъ прямо изъ чугуна, по способу изобрѣтенному въ серединѣ пятидесятыхъ годовъ Бессемеромъ. *Бессемерованіе* состоитъ въ томъ, что въ расплавленный чугунъ пропускаютъ воздухъ подъ сильнымъ давленіемъ. Тогда углеродъ и другіе подмѣси сгараютъ и получается сплавленная сталь; конецъ операціи опредѣляется легко по спектру образуемаго пламени.

Продажное желѣзо, даже самая чистая струнная проволока, всегда содержитъ до 1% постороннихъ примѣсей, главнымъ образомъ углеродъ, марганецъ, сѣру, фосфоръ, кремній, азотъ. При растворенiи такого желѣза въ соляной кислотѣ, химически связанный углеродъ соединяется съ водородомъ и образуетъ разные углеводороды; графитный же углеродъ большей частью остается нерастворенным. Если же желѣзо растворить въ бромной водѣ или въ растворѣ хлористой мѣди, то весь углеродъ остается въ остаткѣ.

Для полученія химически чистаго желѣза, чистую окись желѣза или щавелевую соль накаливаютъ въ струѣ водорода: $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$. Если возстановленіе производить ниже температуры краснаго каленія, то получается весьма тонкій, черный порошокъ, который будучи выброшенъ на воздухъ, загорается (пирофорическое желѣзо). Полученное же при болѣе высокихъ температурахъ возстановленное желѣзо не загорается на воздухѣ. Химически чистое желѣзо имѣетъ почти серебристо-бѣлый цвѣтъ, довольно мягко и весьма постоянно на воздухѣ; удѣльный вѣсъ его 7,78. Плавится въ пламени гремучаго газа. Желѣзо, получаемое гальваническимъ разложеніемъ сѣрно-желѣзистой соли, содержитъ немного водорода. Желѣзо магнитно, т. е. притягивается магнитомъ. Въ прикосновеніи съ магнитомъ оно само дѣлается магнитомъ, но только сталь сохраняетъ магнетизмъ, желѣзо же и чугунъ мгновенно теряютъ его, по удаленіи магнита.

Въ сухомъ воздухѣ желѣзо не измѣняется, но въ влажномъ воздухѣ оно легко ржавѣетъ; при этомъ оно сначачала превращается въ угле-желѣзистую соль, которая затѣмъ переходитъ въ гидратъ окиси желѣза; кромѣ того, въ ржавчинѣ заключается и амміакъ. При накаливаніи желѣза на воздухѣ, оно покрывается слоемъ *окалины*—состоящей изъ закиси-окиси желѣза Fe_3O_4. Въ атмосферѣ кислорода желѣзо сгараетъ яркимъ свѣтомъ.

При красно-калильномъ жарѣ желѣзо разлагаетъ воду, образуя закись-окись желѣза и вытѣсняя водородъ (срав. стр. 76):

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Въ соляной и сѣрной кислотахъ желѣзо легко растворяется, выдѣляя водородъ; когда желѣзо содержитъ углеродъ, то вмѣстѣ съ водородомъ выдѣляются также углеводороды, придающіе водороду особый запахъ. Въ азотной кислотѣ желѣзо также легко растворяется съ выдѣ-

леніемъ окиси азота; но если погрузить желѣзо въ крѣпкую азотную кислоту и затѣмъ промыть водою, то такое желѣзо болѣе не растворяется въ азотной кислотѣ. Такая *пассивность желѣза* обусловливается образованіемъ на поверхности его особаго окисла.

---

1. Соединенія закиси желѣза.

Соли закиси желѣза получаются раствореніемъ желѣза въ кислотахъ или возстановленіемъ солей окиси желѣза: $Fe_2Cl_6 + Zn = 2FeCl_2 + ZnCl_2$. Онѣ имѣютъ въ водномъ состояніи блѣдно зеленый цвѣтъ и легко окисляются на воздухѣ въ соединенія окиси: $2FeO + O = Fe_2O_3$.

Хлористое желѣзо $FeCl_2$, безводное, получается пропусканіемъ хлороводорода черезъ нагрѣтое желѣзо. Оно представляетъ бѣлую массу, которая при нагрѣваніи плавится, а при красно-калильномъ жарѣ возгоняется, въ видѣ блестящихъ шестигранныхъ пластинокъ. Изъ хлористоводороднаго раствора оно кристаллизуется съ $4H_2O$ въ зеленыхъ одноклиномѣрныхъ призмахъ, расплывающихся на воздухѣ; при высушиваніи оно частью разлагается. Съ KCl и NH_4Cl оно образуетъ хорошо кристаллизующіяся двойныя соли, к. т. $FeCl_2 . 2KCl + 2H_2O$.

Іодистое желѣзо FeJ_2, получаемое нагрѣваніемъ желѣза съ іодомъ и водою, кристаллизуется также съ $4H_2O$.

Закись желѣза FeO получается востановленіемъ окиси желѣза посредствомъ окиси углерода и представляетъ черный порошокъ, который при нагрѣваніи легко окисляется.

Гидратъ закиси желѣза $Fe(OH)_2$ осаждается изъ солей закиси желѣза ѣдкими щелочами въ видѣ бѣлаго осадка, который быстро окисляется, принимая сначала зеленый, а наконецъ красно-бурый цвѣтъ. Онъ нѣсколько растворимъ въ водѣ и имѣетъ щелочную реакцію.

Сѣрно-желѣзистая соль $FeSO_4 + 7H_2O$ или *желѣзный купоросъ* кристаллизуется большими зелеными одноклиномѣрными призмами и легко растворяется въ водѣ. Въ сухомъ воздухѣ соль нѣсколько вывѣтривается, въ влажномъ же воздухѣ она окисляется и покрывается бурымъ слоемъ основной сѣрно-желѣзной соли. При 100° она отдаетъ 6 частицъ воды, распадаясь въ бѣлый порошокъ. Послѣдняя частица воды выдѣляется только при 300°. Сѣрножелѣзистая соль содержится поэтому вполнѣ какъ сѣрныя соли металловъ группы магнія. Подобно имъ она образуетъ двойныя соли съ сѣрно-каліевой и сѣрно-аммоніевой солями, кристаллизующіяся съ $6H_2O$, напр. $FeSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O$. Эти двойныя соли болѣе постоянны, чѣмъ сѣрно-желѣзистая соль, не вывѣтриваются и трудно окисляются на воздухѣ.

Сѣрно-желѣзистую соль получаютъ, растворяя желѣзо въ сѣрной кислотѣ. Въ техникѣ она добывается также изъ желѣзнаго колчедана FeS_2. При обжиганіи желѣзный колчеданъ теряетъ одинъ атомъ сѣры и переходитъ въ односѣрнистое желѣзо FeS; послѣднее поглощаетъ въ присутствіи воды кислородъ воздуха и превращается въ желѣзный купоросъ, который затѣмъ извлекаютъ водою.

Желѣзный купоросъ имѣетъ обширное техническое примѣненіе и употребляется для приготовленія чернилъ и въ красильномъ дѣлѣ. При накаливаніи онъ разлагается по уравненію:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Эта реакція служитъ для полученія нордгаузенской дымящейся сѣрной кислоты (ср. стр. 187).

Угле-желѣзистая соль $FeCO_3$ встрѣчается въ природѣ въ видѣ *шпатоваго желѣзняка*, образуя безцвѣтныя гексагональныя призмы, изоморфныя съ известковымъ и цинковымъ шпатами. Осаждая растворы солей закиси желѣза угленатріевой солью, получаютъ бѣлый объемистый осадокъ углежелѣзистой соли, которая весьма скоро окисляется въ гидратъ окиси желѣза. Углежелѣзистая соль нѣсколько растворима въ водѣ, содержащей угольный

ангидридъ и заключается въ многихъ минеральныхъ водахъ.

Фосфорно-желѣзистая соль $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$ встрѣчается въ видѣ минерала *вивіанита*, въ тонкихъ синеватыхъ листочкахъ. Осажденная фосфорно-натріевой солью, изъ растворовъ солей закиси желѣза, фосфорно-желѣзистая соль представляетъ бѣлый аморфный осадокъ, который на воздухѣ окисляется и синѣетъ.

Одно-сѣрнистое желѣзо FeS получается сплавленіемъ желѣза и сѣры, въ видѣ темносѣрой, твердой и хрупкой массы, употребляемой въ лабораторіяхъ для добыванія сѣроводорода. Если тѣсную смѣсь желѣзныхъ опилокъ и сѣрнаго цвѣта смочить водою, то соединеніе происходитъ уже при обыкновенной температурѣ. Осаждая соли закиси желѣза сѣрнистыми щелочами, получаютъ сѣрнистое желѣзо въ видѣ чернаго осадка, который въ влажномъ состояніи на воздухѣ легко окисляется, переходя въ сѣрно-желѣзистую соль. Тотъ же самый осадокъ, въ смѣси съ сѣрою, осаждается также изъ солей окиси желѣза, при чѣмъ послѣднія сперва возстановляются въ соли закиси желѣза:

$$Fe_2Cl_6 + (NH_4)_2S = 2FeCl_2 + 2NH_4Cl + S.$$
$$\text{и } 2FeCl_2 + 2(NH_4)_2S = 2FeS + 2NH_4Cl$$

---

2. Соединенія окиси желѣза.

Окись желѣза Fe_2O_3, называемая также *полуторною окисью*, встрѣчается въ природѣ окристаллизованною въ ромбическія призмы темно-сѣраго цвѣта съ металлическимъ блескомъ, въ видѣ *желѣзнаго блеска*; въ аморфномъ состояніи она образуетъ болѣе распространенный *красный желѣзнякъ*. Она получается при накаливаніи разныхъ гидратовъ окиси желѣза и добывается часто въ техникѣ накаливаніемъ желѣзнаго купороса (caput mortuum). Такая окись желѣза представляетъ темно-красный порошокъ, употребляемый для полированія металловъ и стекла; а также какъ краска.

Гидратъ окиси желѣза $Fe_2(OH)_6$ выдѣляется ѣдкими щелочами изъ растворовъ солей окиси желѣза въ видѣ объемистаго краснобураго осадка, нерастворимаго въ водѣ и щелочахъ. При кипяченіи съ водою осадокъ уплотняется, выдѣляетъ воду и превращается въ гидратъ, $Fe_2O(OH)_4$. Подобные ангидридные гидраты весьма распространены въ природѣ, образуя *бурый желѣзнякъ* $Fe_4O_9H_6$, *болотную руду* $Fe_2O(OH)_4$, *пиросидеритъ* $Fe_2O_2(OH)_2$ и, въ смѣси съ глиною, *охру*.

Свѣже-осажденный гидратъ легко растворяется въ растворахъ хлорнаго желѣза и уксусно-желѣзной соли. Если такой растворъ подвергнуть діализу (ср. стр. 232), то въ діализаторѣ получается чистый растворъ водной окиси желѣза. Изъ такого раствора небольшими количествами кислотъ, щелочей и солей весь гидратъ осаждается въ видѣ студени.

Закись-окись желѣза $Fe_3O_4 = Fe_2O_3.FeO$ образуетъ *магнитный желѣзнякъ*, окристаллизованный часто въ правильные октаэдры, имѣющіе синевато-черный цвѣтъ. Магнитный желѣзнякъ встрѣчается большими массами въ Швеціи, Норвегіи и на Уралѣ, гдѣ въ Пермской губерніи, онъ образуетъ цѣлую гору, называемую «большой благодатью». Искуственнымъ путемъ онъ получается при пропусканіи водяныхъ паровъ черезъ накаленное желѣзо (ср. стр. 423). Магнитный желѣзнякъ составляетъ естественный магнитъ.

Соли окиси желѣза легко образуются окисленіемъ солей закиси въ присутствіи свободныхъ кислотъ:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Онѣ имѣютъ желто-бурый цвѣтъ. Дѣйствіемъ возстановляющихъ веществъ онѣ легко превращаются въ соли закиси:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S.$$

Хлорное желѣзо Fe_2Cl_6 получаютъ въ водномъ растворѣ, удобнѣе всего, пропуская хлоръ черезъ растворъ хлористаго желѣза:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = Fe_2Cl_6$$

При испареніи раствора получается желтая кристаллическая масса $Fe_2Cl_6 + 6H_2O$, легко растворимая въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При нагрѣваніи соль отчасти разлагается, выдѣляя хлороводородъ; остается смѣсь окиси желѣза и хлорнаго желѣза.

Безводное хлорное желѣзо получаютъ нагрѣваніемъ желѣза въ струѣ хлора; оно возгоняется въ видѣ зелено-вато-бурыхъ шестигранныхъ чешуекъ, съ металлическимъ блескомъ, расплывающихся на воздухѣ. Плотность паровъ его найдена $= 162 (H = 1)$, соотвѣтственно частичной формулѣ $FeCl_6 = 325$.

Сѣрно-желѣзная соль $Fe_2(SO_4)_3$ получается раствореніемъ окиси желѣза въ сѣрной кислотѣ. По испареніи раствора, остается безводная соль въ видѣ бѣлой массы, которая медленно растворяется въ водѣ съ красно-бурымъ цвѣтомъ. Съ сѣрно-щелочными солями сѣрно-желѣзная соль образуетъ квасцы:

$$Fe_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 24H_2O.$$

Желѣзно-каліевые квасцы.

Фосфорно-желѣзная соль $Fe_2(PO_4)_2$ осаждается фосфорно-натріевой солью изъ желѣзныхъ солей въ видѣ бѣлаго осадка, нерастворимаго въ водѣ и уксусной кислотѣ.

Дву-сѣрнистое желѣзо FeS_2 встрѣчается въ природѣ въ видѣ *желѣзнаго колчедана*, окристаллизованнаго въ правильные октаэдры, которые имѣютъ желтый блескъ. Онъ употребляется въ техникѣ для добыванія сѣрной кислоты и желѣзнаго купороса. Искуственнымъ путемъ двусѣрнистое желѣзо получается разными способами.

---

3. Соединенія желѣзной кислоты.

Если сплавить желѣзные опилки съ силитрою, или же пропускать хлоръ черезъ растворъ ѣдкаго кали въ которомъ размѣшана водная окись желѣза, то образуется желѣзно-каліевая соль K_2FeO_4, кристаллизующаяся изъ щелочнаго раствора въ видѣ темно-красныхъ призмъ; она изоморфна съ каліевой солью хромовой и сѣрной кислотъ и легко растворяется въ водѣ. Получаемый красный растворъ въ скоромъ времени разлагается, выдѣляя водную окись желѣза и кислородъ. Свободная желѣзная кислота не получена: будучи выдѣлена изъ соли, она немедлено разлагается.

Синеродистыя соединенія желѣза.

Желѣзо образуетъ съ синеродомъ (CN) весьма характерныя и важныя въ химической практикѣ соединенія. Если къ растворамъ солей закиси или окиси желѣза прибавить синеродистый калій, то выдѣляются синеродистыя соединенія $Fe(CN)_2$ и $Fe_2(CN)_6$, въ видѣ бѣлыхъ осадковъ, быстро окисляющихся и синѣющихъ на воздухѣ. Въ избыткѣ синеродистыхъ щелочей они растворяются и образуютъ двойныя соли $Fe(CN)_2.4KCN$ и $Fe_2(CN)_6.6KCN$. Дѣйствіемъ кислотъ эти двойныя соли не разлагаются, но выдѣляются водородныя соединенія $H_4FeCy_6 (= FeCy_2. 4HCy)$ и $H_6Fe_2Cy_{12} (= Fe_2Cy_6.6HCy)$ *), которыя имѣютъ кислотный характеръ (подобно галоидо-водородамъ) и черезъ замѣщеніе водорода металлами образуютъ цѣлый рядъ солей. Въ этихъ соляхъ желѣзо и синеродъ уже болѣе не открываются обыкновенными для нихъ реактивами (желѣзо не осаждается щелочами, а синеродъ не открывается серебряной солью).

*) Синеродную группу CN выражаютъ часто знакомъ Cy (= Cyan).

Поэтому принимаютъ въ этихъ соединеніяхъ сложныя группы особеннаго строенія, сходныя съ галоидами. Группу ($FeCy_6$), заключающуюся въ закисныхъ соединеніяхъ, *желѣзисто-синеродистою* (Ferrocyan), а группу (Fe_2Cy_{12}), содержащуюся въ окисныхъ соединеніяхъ, *желѣзно-синеродистою* (Ferricyan). Желѣзно-синеродистыя соединенія относятся къ желѣзно-синеродистымъ вполнѣ какъ окисныя соединенія желѣза къ закиснымъ; дѣйствіемъ раскисляющихъ веществъ первыя переходятъ въ послѣднія, а послѣднія обратно, окисляются въ первыя:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2KHO + H_2 = 2K_4FeCy_6 + 2H_2O \text{ и}$$
$$2K_4FeCy_6 + Cl_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + 2KCl.$$

Подобныя синеродистыя соединенія даютъ, кромѣ желѣза, еще кобальтъ, марганецъ, хромъ и металлы платиновой группы.

Желѣзисто-синеродистый калій K_4FeCy_6 или *желтая синильная* соль образуется при дѣйствіи синеродистаго калія на желѣзистыя соединенія, или на металлическое желѣзо; въ послѣднемъ случаѣ участвуетъ въ реакціи кислородъ воздуха или воды. Въ техникѣ эта соль. называемая *синь-кали*, добывается прокаливаніемъ обугленныхъ отбросовъ отъ животныхъ продуктовъ (к. т. крови, роговъ, копытъ, кожанныхъ обрѣзковъ) съ поташомъ и желѣзомъ. При этомъ углеродъ и азотъ содержащіеся въ животныхъ продуктахъ, образуютъ съ поташомъ синеродистый калій, а заключающаяся въ нихъ сѣра съ желѣзомъ даетъ сѣрнистое желѣзо. При выщелачиваніи сплава водою, взаимодѣйствіемъ KCN и FeS образуется желтая соль, очищаемая кристаллизаціею:

$$FeS + 6KCN = K_4FeCy_6 + K_2S.$$

Желтая синильная соль кристаллизуется съ $3H_2O$, большими желтыми квадратными призмами и растворяется въ 3—4 ч. холодной воды. При 100° она теряетъ, кристаллизаціонную воду и распадается въ бѣлый порошокъ. При красно-калильномъ жарѣ она разлагается на синеродистый калій, азотъ и углеродистое желѣзо (FeC_2). При нагрѣваніи желтой соли съ нѣсколько разведенной

сѣрной кислотою половина синерода выдѣляется въ видѣ синеродистаго водорода. Крѣпкая сѣрная кислота разлагаетъ ее по уравненію:

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO).$$

Если къ крѣпкому раствору желтой соли прибавить крѣпкой соляной кислоты, то выдѣляется кристаллическая **желѣзисто-синеродо-водородная кислота** H_4FeCy_6, которая на воздухѣ быстро синѣетъ. Желтая соль есть каліевая соль этой кислоты. Соли ея съ щелочными и щелочноземельными металлами легко растворимы въ водѣ; *натріевая соль* дурно кристаллизуется. Соли тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ и получаются реакціями обмѣннаго разложенія. Если къ раствору соли окиси желѣза прибавить растворъ желтой соли, то получается темно-синій осадокъ, употребляемый въ техникѣ какъ краска, подъ названіемъ *берлинской лазури* $(Fe_2)_2(FeCy_6)_3$:

$$2\overset{VI}{Fe_2}Cl_6 + 3K_4(\overset{II}{FeCy_6}) = (\overset{VI}{Fe_2})_2(\overset{II}{FeCy_6})_3 + 12KCl.$$

Берлинская лазурь есть желѣзисто-синеродная соль окиси желѣза; при дѣйствіи на нее ѣдкихъ щелочей она разлагается на желтую соль и водную окись желѣза:

$$(Fe_2)_2(FeCy_6)_3 + 12KHO = 3K_4(FeCy_6) + 2Fe_2(OH)_6.$$

Въ соляхъ окиси мѣди желтая соль даетъ красно-бурый осадокъ мѣдной соли Cu_2FeCy_6.

При дѣйствіи окисляющихъ веществъ желтая соль переходитъ въ **желѣзно-синеродистый калій** или *красную синильную соль* $K_6Fe_2Cy_{12}$. Окисленіе удобнѣе всего производятъ, пропуская въ растворъ желтой соли хлоръ:

$$2K_4(FeCy_6) + Cl_2 = K_6(Fe_2Cy_{12}) + 2KCl.$$

Смыслъ этой реакціи тотъ, что закисное (двуатомное) желѣзо группы ($FeCy_6$) переходитъ въ окисное желѣзо группы Fe_2Cy_{12}).

Красная синильная соль, называемая также *солью Гмелина*, кристаллизуется изъ воды въ красныхъ ромбическихъ призмахъ. Крѣпкая соляная кислота осаждаетъ кристаллическую **желѣзно-синеродо-водородную кислоту** $H_6Fe_2Cy_{12}$, которая легко разлагается.

Если къ раствору соли закиси желѣза прибавить растворъ красной соли, то выдѣляется темно-синій осадокъ $\overset{II}{Fe_3}(Fe_2Cy_{12})$, весьма похожій на берлинскую лазурь называемый *турнбулевою синью*:

$$3\overset{II}{Fe}SO_4 + K_6(Fe_2Cy_{12}) = \overset{II}{Fe_3}(Fe_2Cy_{12}) + 3K_2SO_4.$$

Турнбулева синь есть желѣзно-синеродная соль закиси желѣза; дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей она разлагается на красную соль и на гидратъ закиси желѣза:

$$\overset{II}{Fe_3}(Fe_2Cy_{12}) + 6KHO = K_6(Fe_2Cy_2) + 3\overset{II}{Fe}(OH)_2 \text{ *)}.$$

Въ соляхъ окиси желѣза красная синильная соль не производитъ осадка. Желтая синильная соль только съ солями окиси желѣза даетъ берлинскую лазурь, въ соляхъ же закиси она производитъ синевато-бѣлый осадокъ.

Этими реакціями легко могутъ быть различаемы закисныя соли желѣза отъ окисныхъ. Съ солями окиси роданистый калій (соединеніе разсматриваемое въ органической химіи) даетъ темно-красное окрашиваніе; закисныя же соли не измѣняются.

Растворъ дубильныхъ кислотъ производитъ въ соляхъ окиси темно-синій осадокъ, который въ смѣси съ растворомъ клея, образуетъ *чернила*.

---

*) По новымъ изслѣдованіямъ берлинская лазурь и турнбулева синь имѣютъ одинъ и тотъ же составъ $(\overset{VI}{Fe}Cy_6)_2 \left\{ \begin{matrix} Fe_2 \\ Fe \end{matrix} \right.$; здѣсь удержаны болѣе простыя отношенія.

Кобальтъ.

Co = 58,6.

Кобальтъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *шпейсоваго кобальта* ($CoAs_2$) и въ видѣ *кобальтоваго блеска* ($CoAs_2$ CoS_2).

Металлическій кобальтъ получается накаливаніемъ закиси кобальта съ углемъ или въ струѣ водорода. Онъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ съ красноватымъ отливомъ, весьма блестящъ, тягучъ и тугоплавокъ; удѣльный вѣсъ его 8,9. Онъ магнитенъ, но слабѣе чѣмъ желѣзо. На воздухѣ и подъ водою кобальтъ не измѣняется. Соленая и сѣрная кислоты дѣйствуютъ на него только трудно; азотная же кислота его легко растворяетъ.

Кобальтъ образуетъ преимущественно соединенія закиси (CoO). Онѣ весьма постоянны и изоморфны съ соединеніями закиси желѣза. Закисныя соли кобальта въ водномъ состояніи имѣютъ красноватый, а въ безводномъ—синій цвѣтъ.

Закисныя соединенія кобальта.

Хлористый кобальтъ $CoCl_2$, получаемый раствореніемъ закиси кобальта въ соляной кислотѣ, кристаллизуется съ $6H_2O$, въ красныхъ одноклиномѣрныхъ призмахъ. При нагрѣваніи водная соль теряетъ воду и переходитъ въ безводную соль, имѣющую синій цвѣтъ. Если написать растворомъ соли на бѣлой бумагѣ, то блѣдно-красноватые знаки по высыханіи не видны, но при нагрѣваніи бумаги они являются синими (*симпатическія чернила*).

Закись кобальта CoO получается въ видѣ зеленаго порошка при накаливаніи гидрата безъ доступа воздуха.

Гидратъ закиси кобальта $Co(OH)_2$ осаждается ѣдкими

щелочами изъ горячихъ растворовъ солей кобальта, въ видѣ красноватаго осадка, быстро окисляющагося и бурѣющаго на воздухѣ; изъ холодныхъ растворовъ осаждаются синія основныя соли.

Сѣрно-кобальтовая соль $CoSO_4 + 7H_2O$ кристаллизуется въ темно-красныхъ одноклиномѣрныхъ призмахъ; изъ нагрѣтаго раствора выдѣляется соль съ $6H_2O$. Она изоморфна съ сѣрными солями металловъ магніевой группы и образуетъ съ сѣрно-щелочными солями двойныя соли.

Азотная соль $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ образуетъ красныя призмы, расплывающіяся на воздухѣ.

Сѣрнистый кобальтъ CoS осаждается сѣрнистыми щелочами изъ среднихъ растворовъ солей кобальта, въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ.

Силикаты кобальта. Если сплавить кобальтовое соединеніе со стекломъ, то получается темно-синее стекло, которое, будучи измельчено въ тонкій порошокъ, употребляется подъ названіемъ *шмальты* для окраски стекла и фарфора.

Въ техникѣ шмальту добываютъ, сплавляя прямо кобальтовыя руды съ кварцомъ и поташомъ. Тогда кобальтъ съ кремнеземомъ и кали образуетъ силикатъ (шмальту), а другіе металлы, сопровождающіе кобальтъ въ его рудахъ, к. т. висмутъ, мышьякъ и преимущественно никкель, выдѣляются на днѣ тигля въ видѣ металлической массы; эта масса носитъ названіе *шпейса* и служитъ для добыванія никкеля.

Если сплавить окись кобальта съ глиноземомъ, то также получается темно-синяя масса, употребляемая какъ краска, подъ названіемъ *кобальтоваго ультрамарина* или *сини Тенара*. Сплавляя окись кобальта съ окисью цинка, получаютъ зеленую краску, называемую *зеленой киноварью.*

Соединенія окиси кобальта.

Окись кобальта Co_2O_3 образуется при слабомъ накаливаніи азотной соли закиси кобальта въ видѣ чернаго порошка. При красно-калильномъ жарѣ она переходитъ въ закись-окись кобальта, а при бѣломъ жарѣ въ закись CoO.

Гидратъ окиси кобальта $Co_2(OH)_6$ получается въ видѣ темно-бураго порошка, если черезъ растворъ соли закиси кобальта, къ которому прибавленъ ѣдкій натръ, пропускать хлоръ.

При дѣйствіи на окись и на гидратъ сѣрною кислотою выдѣляется кислородъ и получается соль закиси кобальта. При нагрѣваніи съ соляной кислотою выдѣляется хлоръ: $Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 3H_2O + Cl_2$ Въ разведенной холодной соляной кислотѣ гидратъ растворяется, выдѣляя только немного хлора. Въ растворѣ, вѣроятно имѣется Co_2Cl_6, который однако при нагрѣваніи разлагается на $2CoCl_2$ и Cl_2.

Закись-окись кобальта $Co_2O_3.CoO = Co_3O_4$, соотвѣтствующая магнитному желѣзняку Fe_3O_4, образуется при накаливаніи окисловъ кобальта и составляетъ черный порошокъ.

Если къ подкисленному уксусной кислотою раствору соли закиси кобальта прибавить азотисто-каліевой соли, то отдѣляется окись азота и, черезъ нѣкоторое время, выдѣляется желтый кресталлическій порошокъ двойной соли $Co_2(NO_2)_6.6KNO_2 + nH_2O$. Реакція эта весьма характерна для кобальта и служитъ для отдѣленія его отъ никкеля.

Кобальтіаковыя соединенія. Кобальтъ способенъ образовать съ аммiакомъ цѣлый рядъ особенныхъ соединеній, называемыхъ кобальтіаковыми. Въ нихъ кобальтъ заключается въ окисномъ состояніи; строеніе ихъ пока еще не разъяснено.

Если къ хлористому кобальту $CoCl_2$ прибавить амміакъ, то вы-

дѣлившійся сначала гидратъ растворяется въ избыткѣ амміака. Оставляя такой растворъ на воздухѣ, бурый цвѣтъ его переходитъ въ красный. Если къ этому красному раствору прилить холодной крѣпкой соляной кислоты, то выдѣляется кирпично-красный порошокъ состава $CoCl_3 . 5NH_3 + H_2O$, называемый хлористымъ *розео-кобальтіакомъ*. Если же красный растворъ кипятить съ соляной кислотою, то выдѣляется красный порошокъ состава $CoCl_3 . 5NH_3$, называемый хлористымъ *пурпуро - кобальтіакомъ*. Когда амміачный красный растворъ содержитъ много нашатыря, то соляная кислота выдѣляетъ желто-бурое кристаллическое соединеніе $CoCl_3 . 6NH_3$- хлористый *лутео кобальтіакъ*. Подобныя соединенія получаются также съ кобальтовыми солями сѣрной и азотной кислотъ: напр. $Co(NO_3)_3 . 5NH_3 + H_2O$, азотный розео-кобальтіакъ.

Синеродистыя соединенія кобальта. Въ соляхъ закиси кобальта синеродистый калій даетъ свѣтло бурый осадокъ *синеродистаго кобальта* $Co(CN)_2$, который растворяется въ избыткѣ KCN. Растворъ этотъ поглощаетъ на воздухѣ кислородъ и образуетъ *кобальто-синеродисто-каліевую соль* $K_6Co_2(CN)_{12}$, соотвѣтствующую желѣзо-синеродисто-каліевой соли $K_6Fe_2(CN)_{12}$. Она кристаллизуется, при испареніи раствора, въ безцвѣтныхъ ромбическихъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Сѣрная кислота осаждаетъ изъ раствора этой соли кобальто-синеродисто-водородную кислоту $H_6Co_2(CN)_{12}$ кристаллизующуюся иглами.

Никкель.

$Ni = 58,6$.

Въ свободномъ состояніи никкель встрѣчается въ метеорномъ желѣзѣ. Главнѣйшія самородныя руды никкеля суть: *купферникксль* NiAs и *никкелевой блескъ* $NiS_2.NiAs_2$ (аналогичный кобальтовому блеску). Въ этихъ рудахъ никкель всегда сопровождается кобальтомъ; обратно кобальтъ обыкновенно сопровождается никкелемъ. Добываніе никкеля изъ его рудъ, а также изъ кобальтоваго шпейса (ср. стр. 434), требуетъ довольно сложныхъ операцій, описываемыхъ въ металлургіи. Въ продажѣ никкель встрѣчается обыкновенно въ кубическихъ кускахъ и содержитъ всегда мѣдь, желѣзо и другіе металлы. Для полученія чистаго никкеля накаливаютъ или щавелево- или угле-никкелевую соль въ струѣ водорода.

Никкель имѣетъ почти серебристо-бѣлый цвѣтъ, сильный блескъ и весьма тягучъ (какъ желѣзо). Удѣльный вѣсъ возстановленнаго никкеля = 9,1, а сплавленнаго 8,8. Онъ плавится нѣсколько ниже чѣмъ желѣзо и имѣетъ магнитныя свойства. На воздухѣ онъ не измѣняется: въ соляной и сѣрной кислотахъ трудно растворяется, но легко въ азотной.

Подобно кобальту, никкель образуетъ соединенія закиси и окиси; послѣднія однако еще менѣе выступаютъ чѣмъ у кобальта. Вообще по общему характеру никкель стоитъ ближе къ мѣди, а кобальтъ ближе къ желѣзу. Соли закиси никкеля имѣютъ зеленый цвѣтъ, дополнительный красному цвѣту солей закиси кобальта; въ безводномъ состояніи они желты.

Закись никкеля NiO, получаемая накаливаніемъ гидрата, представляетъ сѣрый порошокъ, легко растворимый въ кислотахъ.

Гидратъ никкеля $Ni(OH)_2$ выдѣляется ѣдкими щелочами изъ растворовъ солей никкеля, въ видѣ зеленаго осадка, растворимаго въ амміакѣ, съ голубымъ цвѣтомъ.

Хлористый никкель $NiCl_2$ кристаллизуется съ $6H_2O$, въ зеленыхъ одноклиномѣрныхъ призмахъ. При нагрѣваніи соль отдаетъ воду и дѣлается золотисто-желтою.

Синеродистый никкель $Ni(Cy)_2$ осаждается изъ растворовъ солей никкеля синеродистымъ каліемъ, въ видѣ зеленоватаго осадка, растворимаго въ избыткѣ KCN. Изъ этого раствора кристаллизуется двойная соль $NiCy_2.2KCy + H_2O$, которая легко разлагается кислотами. Соединеній, соотвѣтствующихъ желтой и красной синильнымъ солямъ желѣза или синеродистымъ соединеніямъ кобальта, не существуетъ.

Сѣрно-никкелевая соль $NiSO_4 + 7H_2O$ образуетъ зеленыя ромбическія призмы, изоморфна съ сѣрными солями металловъ магніевой группы и даетъ аналогичныя двойныя соли.

Сѣрнистый никкель NiS осаждается сѣрнистымъ аммо-

ніемъ изъ растворовъ солей никкеля, въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ.

Окись никкеля Ni_2O_3 и **гидратъ** $Ni_2(OH)_6$ получаются вполнѣ какъ соотвѣтствующія соединенія кобальта. Они реагируютъ вполнѣ какъ перекиси и выдѣляютъ съ соляной кислотою хлоръ.

Никкель употребляется въ техникѣ для полученія нѣкоторыхъ сплавовъ. *Аргентанъ* или *мельхіоръ* или *новое серебро*, состоитъ обыкновенно изъ 50% мѣди, 25% никкеля и 25% цинка. Чѣмъ больше въ сплавѣ никкеля, тѣмъ бѣлѣе его цвѣтъ, и тѣмъ онъ крѣпче, тягучѣе и лучше полируется. Германскія никкелевыя монеты состоятъ изъ 75% Cu и 25% Ni.

Въ новѣйшее время никкель употребляютъ для покрыванія желѣзныхъ предметовъ, чтобы придать имъ пріятный видъ и предохранить ихъ отъ ржавленія Такое *никкелованіе* производятъ, разлагая никкелевыя соли гальваническимъ токомъ и соединяя предметы съ отрицательнымъ полюсомъ. Лучше всего берутъ насыщенный при 20—25° водный растворъ чистой двойной сѣрно-никкелевой и аммоніевой соли ($NiSO_4.(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$); если при этомъ положительный электродъ составленъ изъ чистаго никкеля, то растворъ постоянно возстановляется.

Платиновые металлы.

Къ платиновымъ металламъ, кромѣ платины, принадлежатъ металлы *палладій*, *родій*, *рутеній*, *осмій* и *иридій* —постоянные спутники платины въ природѣ. Мы уже видѣли, что эти металлы распадаются на двѣ группы (стр. 418): на группу *легкихъ платиновыхъ* металловъ и на группу *тяжелыхъ платиновыхъ* металловъ, обладающихъ болѣе высокими атомными и удѣльными вѣсами:

Ru	103	уд. в. 12,2	Rh	104	уд. в. 12,1	Pd	106	уд. в. 11,8
Os	(196) »	» 22,4	Jr	192,7 »	» 22,3	Pt	196,7 »	» 21,1

Значительное сходство этихъ металловъ, по физическому и химическому характеру ихъ, еще полнѣе выражается въ соотвѣтствующихъ членахъ обѣихъ группъ. Кромѣ того, эти металлы представляютъ полную аналогію съ металлами желѣзной группы (стр. 418). Подобно желѣзу, рутеній и осмій имѣютъ сѣрый цвѣтъ, весьма тугоплавки и легко окисляются на воздухѣ. Палладій же и платина, подобно никкелю, бѣлѣе, легкоплавче и не окисляются кислородомъ. Въ химическомъ отношеніи рутеній и осмій, подобно желѣзу, болѣе металлоидны и кислотны, и способны образовать высшія кислотныя степени окисленія. Соединенія ихъ представляютъ полный параллелизмъ съ соединеніями желѣза:

II	IV	IV	IV
OsO	Os_2O_3	OsO_2	(OsO_3)
Закись осмія.	Окись осмія.	Двуокись осмія.	Осмистый ангидридъ.
RuO	Ru_2O_3	RuO_2	(RuO_3)
Закись рутенія.	Окись рутенія.	Двуокись рутенія.	Рутенистый ангидридъ.

Въ соединеніяхъ OsO_2, RuO_2, и $OsCl_4$, $RuCl_4$, явно проявляется четырехатомность этихъ металловъ. Кислотные ангидриды OsO_3 и RuO_3 не получены, но существуютъ соли соотвѣтствующихъ кислотъ осмистой H_2OsO_4 и рутенистой H_2RuO_4. Кромѣ вышеуказанныхъ соединеній, осмій и рутеній образуютъ еще высшую форму окисленія OsO_4 (осміевый ангидридъ) и RuO_4 (рутеновый ангидридъ), неизвѣстную для желѣза, въ которой они являются восьмиатомными; однако эти окислы не образуютъ соотвѣтствующихъ кислотъ или солей.

Родій и иридій, подобно кобальту не даютъ кислотныхъ степеней окисленія. Соединенія ихъ составлены по типамъ:

II	IV	IV
RhO	Rh_2O_3	RhO_2
Закись.	Окись.	Двуокись.

Соединенія окиси наиболѣе постоянны.

Наконецъ, платина и преимущественно палладій имѣ-

ютъ наиболѣе основный характеръ, обнаруживающійся въ постоянствѣ закисныхъ соединеній PtX_2 и PdX_2, сравнительно съ окисными соединеніями PtX_4 и PdX_4. Палладій, кромѣ того, способенъ образовать низшій окиселъ Pd_2O (недокись палладія), по которому онъ приближается къ серебру.

Платиновые металлы встрѣчаются въ природѣ почти исключительно въ металлическомъ состояніи, въ видѣ небольшихъ зеренъ, составляющихъ такъ называемую *платиновую руду*. Они находятся исключительно въ песчаныхъ *россыпяхъ* въ немногихъ мѣстностяхъ, к. т. въ Бразиліи, Австраліи, на островѣ Суматрѣ и преимущественно на Уралѣ, гдѣ ежегодно добывается до 120 пудовъ платиновой руды. Добываніе платиновой руды изъ россыпей производится, подобно добыванію золота, промываніемъ и отмучиваніемъ струею воды, уносящей болѣе легкіе песокъ и глину. Платиновая руда содержитъ обыкновенно 50—80% и болѣе платины и всѣ спутники платины: палладій (до 2%), иридій (до 7%), родій (до 5%), осмій (до 1½%), рутеній (до 1½%); кромѣ того, она часто заключаетъ другіе металлы, к. т. золото, мѣдь и желѣзо.

Отдѣленіе платины и ея спутниковъ производится обыкновенно слѣдующимъ образомъ. Сначала руду обработываютъ разведенной царской водкою, растворяющей золото; при дѣйствіи затѣмъ крѣпкой царской водки извлекаются платина, палладій, родій, рутеній и часть иридія, а остаются металлическія зерна или чешуйки сплава осмія съ иридіемъ—*осмистый иридій* (платиновый остатокъ).

Къ раствору прибавляютъ нашатыря; тогда осаждаются двойныя нашатырныя соли платины и иридія, которыя при накаливаніи даютъ губчатую массу иридистой платины (губчатую платину). Такая платина прямо употребляется для изготовленія платиновыхъ предметовъ. Растворъ отцѣженный отъ нерастворимыхъ нашатырныхъ солей содержитъ палладій, родій и рутеній. Погружая въ растворъ желѣзо, эти металлы выдѣляются въ

видѣ порошкообразнаго осадка; взаимное отдѣленіе ихъ изъ этого остатка производится разными способами. Отдѣленіе иридія и осмія изъ перваго платиноваго остатка также бываетъ весьма различно.

Изготовленіе платиновыхъ предметовъ (химическихъ тиглей и чашекъ) прежде производилось исключительно изъ губчатой платины; ее прессовали въ формы, накаливали и затѣмъ подвергали ковкѣ. Теперь, когда Девиль показалъ, что платина плавится въ пламени гремучаго газа, платиновые предметы обыкновенно отливаются, причемъ для плавленія платины служатъ небольшіе горны изъ обожженной извести. Помощью плавленія, платина также весьма удобно можетъ быть добыта изъ руды, при этомъ осмій и слѣды рутенія выгараютъ и получается сплавъ платины съ иридіемъ и родіемъ, прямо примѣнимый въ практикѣ.

Рутеній и Осмій.

$Ru = 103,5 \quad Os = 198$ *)

Рутеній имѣетъ сѣро-стальный цвѣтъ; онъ твердъ и хрупокъ и весьма тугоплавокъ. Въ порошкообразномъ состояніи онъ окисляется при накаливаніи на воздухѣ въ RuO и Ru_2O_3. Въ кислотахъ нерастворимъ. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали и селитрою онъ даетъ рутенистый калій K_2RuO_4.

При нагрѣваніи рутенія въ хлорѣ образуется $RuCl_2$, составляющій черный, нерастворимый въ кислотахъ порошокъ. Ru_2Cl_6, получаемый раствореніемъ $Ru_2(OH)_6$ въ соляной кислотѣ, имѣетъ желтый цвѣтъ, расплывается на воздухѣ и образуетъ съ хлористыми щелочами растворимыя двойныя соли к. т. $Ru_2Cl_6 . 4KCl$.

$RuCl_4$, извѣстенъ только въ двойныхъ соляхъ.

Закись рутенія RuO, *полуторная окись* Ru_2O_3 и *двуокись* RuO_2 получаемыя накаливаніемъ рутенія на воздухѣ, составляютъ черныя нерастворимыя въ кислотахъ порошкообразныя тѣла.

---

*) Прямыя опредѣленія установили для осмія атомный вѣсъ 198; вышеизложенное сопоставленіе осмія съ другими металлами платиновой и желѣзной группъ, съ большой вѣроятностью, показываетъ, что атомный вѣсъ его будетъ нѣсколько меньше атомнаго вѣса иридія (192,7) (ср. стр. 418).

Гидраты $Ru_2(OH)_6$ и $Ru(OH)_4$ получаются дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на соотвѣтствующіе хлориды; они растворимы въ кислотахъ.

Рутенистая кислота H_2RuO_4 въ свободномъ состояніи не получена; соль K_2RuO_4, получаемая сплавленіемъ рутенія съ ѣдкимъ кали и селитрою, растворяется въ водѣ съ оранжевымъ окрашиваніемъ. Если черезъ этотъ растворъ пропускать струю хлора, то выдѣляется золотисто-желтая кристаллическая масса—*рутеновый ангидридъ* RuO_4. Онъ плавится при 40°, кипитъ около 100°; пары его имѣютъ запахъ азотистой кислоты сильно дѣйствуютъ на дыхательные органы и взрываютъ при 180°. Водою онъ разлагается, образуя $Ru_2(OH)_6$. При менѣе продолжительномъ пропусканіи хлора черезъ растворъ K_2RuO_4 выдѣляются зеленовато-черные кристаллы, изоморфные съ марганцово-каліевой солью и представляющіе вѣроятно, составъ $KRuO_4$.

Осмій вполнѣ сходенъ съ рутеніемъ. Онъ неплавокъ, и только спекается въ пламени гремучаго газа. Въ порошкообразномъ состояніи онъ при накаливаніи сгараетъ въ осміевый ангидридъ. Азотная кислота и царская водка также окисляютъ его въ осміевый ангидридъ. Соединенія $OsCl_2$ и OsO, Os_2Cl_6 и Os_2O_3, OsO_2 и $OsCl_4$, вполнѣ сходны съ соотвѣтствующими соединеніями рутенія. При сплавленіи осмія съ ѣдкимъ кали и селитрою получается *осмистокаліевая соль* K_2OsO_4, которая изъ воднаго раствора кристаллизуется съ $2H_2O$, въ видѣ темнофіолетовыхъ октаэдровъ.

Самое прочное и характерное соединеніе осмія *осміевый ангидридъ* OsO_4, получается при накаливаніи осмія на воздухѣ или если дѣйствовать на осмій хлоромъ въ присутствіи воды. Онъ кристаллизуется большими безцвѣтными призмами, которыя плавятся нѣсколько ниже 100° и закипаютъ нѣсколько выше 100°. Онъ имѣетъ весьма острый проницательный запахъ, похожій на запахъ хлористой сѣры. Возстановляющія, какъ и органическія вещества выдѣляютъ изъ него металлическій осмій; на этомъ основано употребленіе осміеваго ангидрида для микроскопическихъ изслѣдованій. Ни OsO_4, ни RuO_4 не даютъ соотвѣтственныхъ солей.

Родій и Иридій.

$Rh = 104$. $Ir = 192,7$.

Родій и иридій имѣютъ болѣе бѣлый цвѣтъ и легче плавятся, чѣмъ осмій и рутеній. Въ чистомъ состояніи они не растворяются ни въ кислотахъ, ни въ царской водкѣ; въ сплавѣ же съ платиною растворяются царской водкой.

Они образуютъ три ряда соединеній: соединенія закиси IrO, двуокиси IrO_2 и полуторной окиси Ir_2O_3.

Хлористый иридій Ir_2Cl_6, получаемый нагрѣваніемъ иридія въ струѣ хлора, составляетъ зеленоватую кристаллическую массу, нерастворимую въ водѣ и кислотахъ. Съ хлористыми щелочами онъ образуетъ легко растворимыя въ водѣ двойныя соли, напр. $Ir_2Cl_6 . 6KCl + 6H_2O$.

Четырех-хлористый иридій $IrCl_4$, получаемый растворенiемъ иридія или окисловъ иридія въ царской водкѣ и выпариваніемъ раствора, образуетъ съ хлористымъ каліемъ и аммоніемъ нерастворимыя въ водѣ двойныя соли; напр. $IrCl_4 . 2NH_4Cl$, изоморфныя съ двойными солями хлористой платины.

Шести-хлористый родій Rh_2Cl_6 имѣетъ красный цвѣтъ.

При сплавленіи родія и иридія съ ѣдкимъ кали и селитрой получаются двуокиси RhO_2 и IrO_2

Палладій.

$Pd = 106,2$

Кромѣ платиновой руды, въ которой находится постоянно палладій, онъ встрѣчается еще въ бразильскомъ золотѣ и въ нѣкоторыхъ селенистыхъ рудахъ (на Гарцѣ). Онъ имѣетъ серебряно-бѣлый цвѣтъ, плавится и сваривается легче платины. Въ мелко измельченномъ видѣ онъ растворяется въ крѣпкихъ сѣрной, соляной и азотной кислотахъ. При накаливаніи на воздухѣ онъ сначала слегка окисляется, но при болѣе высокой температурѣ снова возстановляетъ свою металлическую поверхность.

Палладій обладаетъ характерной способностью поглощать и сгущать значительныя количества водорода. Поглощеніе водорода (до 960 объемовъ) происходитъ при накаливаніи палладія до 100°; удобнѣе оно достигается слѣдующимъ образомъ. Разлагаютъ воду гальваническимъ токомъ, употребляя у отрицательнаго полюса палладіевый электродъ. Тогда выдѣляемый водородъ весь поглощается палладіемъ (до 960 объемовъ); при этомъ палладій расширяется (на $^1/_{10}$ ч. объема) и дѣлается болѣе легкимъ, сохраняя вполнѣ металлическій характеръ. Изслѣдованія Дебре показали, что это есть соединеніе

Pd_2H, въ которомъ растворенъ еще водородъ. На воздухѣ водородистый палладій раскаляется, такъ какъ водородъ его окисляется въ воду. Онъ дѣйствуетъ на многія тѣла сильно возстановляющимъ образомъ, подобно водороду въ состояніи выдѣленія. При накаливаніи весь водородъ выдѣляется.

Подобно палладію соединяются съ водородомъ, при накаливаніи (до 300—400°), также калій и натрій, образуя соединенія K_2H и Na_2H. Способность металловъ группы VIII, т. к. платины и желѣза, пропускать въ накаленномъ состояніи водородъ, указываетъ на образованіе подобныхъ водородистыхъ соединеній.

Интересное свойство палладія, внесеннаго въ пламя спиртовой лампы, покрываться сажею, также объясняется способностью его поглощать водородъ; въ данномъ случаѣ палладій извлекаетъ его изъ углеродистыхъ соединеній, выдѣляя углеродъ.

Палладій является элементомъ дву-и четырех-атомнымъ, образуя соединенія закиси (PdO) и окиси (PdO_2). Закисныя соли хорошо охарактеризованы и наиболѣе постоянны.

Хлористый палладій $PdCl_2$ получается по испареніи раствора палладія въ царской водкѣ, въ видѣ бурой массы, расплывающейся на воздухѣ. Онъ образуетъ съ хлористыми щелочами легко растворимыя двойныя соли, напр. $PdCl_2.2KCl$.

Іодистый палладій PdI_2 осаждается въ видѣ чернаго, вполнѣ нерастворимаго въ водѣ осадка, если къ раствору соли закиси палладія прибавить іодистый калій. Реакція эта служитъ для количественнаго отдѣленія іода отъ брома и хлора въ галоидныхъ соляхъ.

Закись палладія PdO получается осторожнымъ нагрѣваніемъ азотной соли въ видѣ чернаго порошка. При накаливаніи она переходитъ въ *недокись* Pd_2O.

Растворяя палладій въ сѣрной и азотной кислотахъ получаютъ соли $Pd(SO_4) + 2H_2O$ и $Pd(NO_3)_2$.

Четырех-хлористый палладій $PdCl_4$, образующійся при растворенiи палладія въ царской водкѣ, при испареніи раствора распадается на $PdCl_2$ и хлоръ. Если къ раствору прибавить хлористый калій или хлористый аммоній, то получаютъ темнокрасныя двойныя соли, нерастворимыя въ водѣ и весьма сходныя съ двойными хлористыми солями платины.

Платина.

$Pt = 196,7$

Кованная платина имѣетъ сѣроватобѣлый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 21,4. Она весьма ковка, тягуча и даетъ тонкіе листы и проволоку. Она не плавится въ жарѣ достигаемомъ въ горнахъ, но только размягчается и тогда легко сваривается. Въ пламени же гремучаго газа она плавится и нѣсколько улетучивается. Сплавленная платина поглощаетъ кислородъ, выдѣляющійся снова при охлажденіи (ср. серебро). Сгущеніе кислорода на поверхности платины происходитъ также при обыкновенной температурѣ; въ особенности оно присуще *платиновой черни* и *губчатой платинѣ*. Первая получается въ видѣ весьма тонкаго чернаго порошка, если растворъ хлорной платины ($PtCl_4$) нагрѣвать съ водою и сахаромъ; она сгущаетъ до 250 объемовъ кислорода. Губчатая платина получается накаливаніемъ нашатырной платины $PtCl_4.2NH_4Cl$, въ видѣ весьма пористой губки. Этой способностью платины сгущать кислородъ обусловливаются, какъ мы видѣли, многія реакціи. Такъ водородъ загорается на воздухѣ дѣйствіемъ губчатой платины; сѣрнистый ангидридъ и кислородъ образуютъ при 100° сѣрный ангидридъ. При красно калильномъ жарѣ платина свободно пропускаетъ водородъ, между тѣмъ какъ кислородъ и другіе газы не просачиваются.

Кислотами платина не измѣняется и растворяется только въ жидкостяхъ, выдѣляющихъ свободный хлоръ, к. т.

въ царской водкѣ. Вслѣдствіе этой неизмѣняемости отъ кислотъ, постоянства при накаливаніи и тугоплавкости, платина служитъ незамѣнимымъ матеріаломъ для изготовленія химическихъ тиглей, чашекъ, ретортъ и проволоки. Присутствіе иридія, обыкновенно заключающагося въ дѣльной платинѣ, придаетъ ей еще большую упорность.

Ѣдкія щелочи, сѣрнистыя и синеродистыя ихъ соединенія разъѣдаютъ платину при краснокалильномъ жарѣ. Съ фосфоромъ, мышьякомъ, кремніемъ и съ многими тяжелыми металлами (преимущественно со свинцомъ) платина образуетъ легкоплавкіе сплавы, возстановляя эти тѣла даже изъ солеобразныхъ ихъ соединеній. Подобныя вещества по этому не могутъ быть накаливаемы въ платиновыхъ тигляхъ.

Платина является элементомъ дву-и четырех-атомнымъ, образуя соединенія закиси (PtO) и окиси (PtO_2). Самое важное соединеніе платины:

Хлорная платина $PtCl_4$, образуется при раствореніи платины въ царской водкѣ, и остается по испареніи раствора въ видѣ красно-бурой кристаллической массы, расплывающейся на воздухѣ. Съ хлористымъ каліемъ и аммоніемъ она образуетъ двойныя соли, называемыя хлороплатинатами, напр. $PtCl_4.2KCl$, которыя въ водѣ трудно растворяются, а въ спиртѣ вполнѣ нерастворимы. Нашатырьная платина $PtCl_4.2NH_4Cl$ при накаливаніи даетъ губчатую платину. Подобныя нерастворимыя соли платина образуетъ съ цезіемъ и рубидіемъ, а также съ талліемъ,—натріевая же соль легко растворяется. При 200° хлорная платина распадается на хлористую платину $PtCl_2$ и хлоръ.

Если къ раствору хлорной платины прибавить ѣдкаго натра, а затѣмъ пересытить уксусной кислотою, то выдѣляется красно-бурый осадокъ **гидрата платины** ($PtOH)_4$. Онъ легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ (за исключеніемъ уксусной) и въ ѣдкихъ щелочахъ, образуя съ ними соли. Кислотныя соли, к. т. $Pt(SO_4)_2$ весьма непостоянны; болѣе прочны щелочныя соли. Послѣднія образуются также при сплавленіи платины съ ѣдкими щелочами и съ азотно-щелочными солями. Кислотный характеръ гидрата платины приближаетъ платину къ золоту.

Сѣроводородъ изъ раствора хлорной платины осаждаетъ черную *двусѣрнистую платину* PtS_2; она растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя съ ними сульфосоли.

Хлористая платина $PtCl_2$ получается при накаливаніи хлорной платины, въ видѣ зеленоватаго, нерастворимаго въ водѣ порошка. Съ хлористыми щелочами она образуетъ легко растворимыя двойныя соли, напр. $PtCl_2.2NaCl$. При нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали, она образуетъ гидратъ закиси платины $Pt(OH_2)$.

Подобно желѣзу и кобальту, платина образуетъ сложныя синеродистыя соединенія, сходныя съ производными желтой синильной соли. Если хлористую платину ($PtCl_2$) растворить въ синеродистомъ каліи, то по испареніи раствора, выдѣляются большія призмы *платинисто-синеродистаго калія* $PtCy_2.2KCy + 3H_2O$. Соль эта обладаетъ прекраснымъ дихроизмомъ; она просвѣчиваетъ желтымъ цвѣтомъ, а отражаетъ голубой цвѣтъ. Соединеніе это содержится какъ каліевая соль кислоты $PtCy_4H_2$. Соли ея съ тяжелыми металлами получаются реакціями обмѣннаго разложенія; всѣ онѣ обладаютъ прекраснымъ дихроизмомъ. Сѣроводородъ освобождаетъ изъ нихъ свободную кислоту, кристаллизующуюся золотистыми иглами.

Подобныя сложныя синеродистыя соединенія образуютъ и всѣ другіе платиновые металлы.

Подобно кобальту, платина способна образовать съ амміакомъ цѣлый рядъ весьма постоянныхъ соединеній. Онѣ составлены по формуламъ:

$$Pt(NH_3)_2X_2,\ Pt(NH_3)_2X_4,\ Pt(NH_3)_4X_2,\ Pt(NH_3)_4X_4,$$

гдѣ X обозначаетъ кислотныя группы или галоиды. Черезъ замѣщеніе кислотныхъ группъ водяными остатками, они образуютъ аммоніевыя основанія, напримѣръ

$Pt(NH_3)_4(OH)_2$, вполнѣ сходныя съ ѣдкими щелочами. Подобныя соединенія образуютъ и другіе платиновые металлы. Природа и строеніе этихъ, въ многихъ отношеніяхъ замѣчательныхъ соединеній, еще не разъяснены.

Спектральный анализъ.

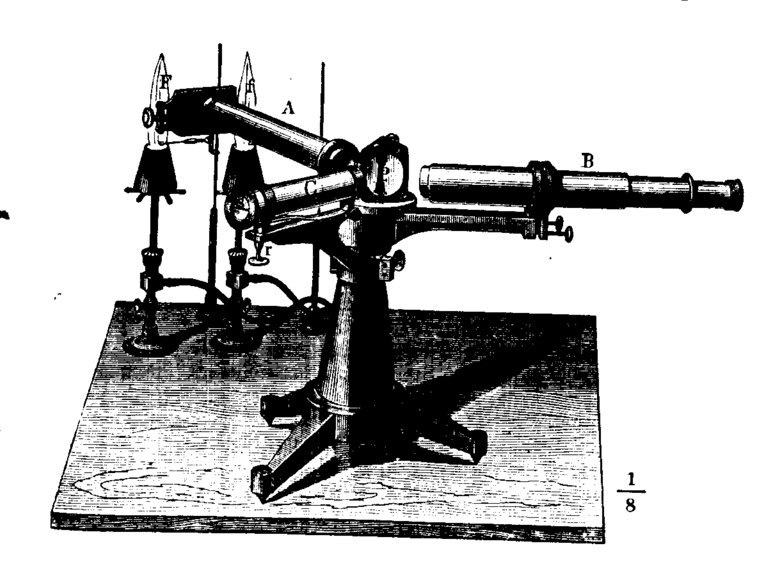
Мы видѣли, что нѣкоторые металлы (а также металлоиды), внесенные въ свободномъ состояніи или въ видѣ летучихъ соединеній въ безцвѣтное пламя спиртовой лампы или газовой горѣлки, окрашиваютъ его въ характерные цвѣта. Такъ, натрій окрашиваетъ пламя въ желтый цвѣтъ, калій въ фіолетовый, таллій въ зеленый, литій въ карму-азиновый и т. д. Разложеніе испускаемыхъ этими тѣлами свѣтовыхъ лучей, и вообще всякаго свѣта, посредствомъ призмы, и разсмотрѣніе получаемаго такимъ образомъ *спектра*, составляетъ основаніе *спектральнаго анализа*, введеннаго впервые въ науку изслѣдованіями Бунзена и Кирхгоффа (въ пятидесятыхъ годахъ), и который съ тѣхъ поръ пріобрѣлъ такое обширное примѣненіе и развитіе, что онъ составляетъ одно изъ величайшихъ научныхъ пріобрѣтеній всѣхъ временъ.

Извѣстно, что каждое раскаленное до бѣлаго свѣченія твердое или жидкое тѣло (какъ напр. сплавленная платина, или известь раскаленная въ гремучемъ газѣ, или обыкновенное пламя, заключающее частички накаленнаго угля) испускаетъ свѣтовые лучи всѣхъ преломляемостей, и поэтому даетъ непрерывный спектръ со всѣми радужными цвѣтами отъ краснаго до фіолетоваго. Раскаленные же газы или парообразныя тѣла, молекулы которыхъ двигаются свободно, испускаютъ свѣтовые лучи только опредѣленной преломляемости, и поэтому спектры ихъ состоятъ изъ отдѣльныхъ свѣтовыхъ линій. Такъ желтое пламя натрія показываетъ въ спектрѣ одну яркую желтую линію (см. прилагаемую таблицу спектровъ), которая при сильномъ увеличеніи раздвоивается. Эта реакція столь чувствительна, что при помощи ея можно открывать $\frac{1}{3,000,000}$ часть миллиграмма натрія, и

присутствіе его обнаруживается почти повсюду. Фіолетовое пламя калія даетъ спектръ, состоящій изъ одной красной и синей линіи. Красное пламя стронція показываетъ нѣсколько красныхъ и одну синюю линію. Всѣ эти линіи характеризуются совершенно опредѣленнымъ указателемъ преломленія, слѣдовательно занимаютъ опредѣленное положеніе въ спектрѣ.

Если въ пламени имѣется нѣсколько тѣлъ, то отдѣльныя спектральныя линіи видны одновременно.

Для изслѣдованія спектровъ въ лабораторіяхъ употребляется *спектральный приборъ* слѣдующаго устройства (фигура 64). Въ серединѣ его находится трехгранная



Фиг. 64.

призма P изъ свинцоваго стекла (флинтгласа). Трубка *A* имѣетъ на удаленномъ отъ призмы концѣ подвижную вертикальную щель, передъ которой ставится свѣтящее тѣло или пламя F. Проникающіе черезъ щель лучи получаютъ чрезъ стекла, находящіяся въ трубкѣ A, параллельное направленіе и падаютъ на призму P. Прелом-

ленные призмою лучи, т. е. спектръ, разсматриваются черезъ зрительную трубку *B*. Для опредѣленія относительнаго положенія спектральныхъ линій служитъ трубка *C*, имѣющая на горизонтальной щели *S* стеклянную прозрачную шкалу. Освѣщая шкалу свѣтящимъ пламенемъ, дѣленія ея отражаются поверхностью призмы и при надлежащемъ положеніи трубки *C* проникаютъ въ зрительную трубку *B*, такъ что одновременно въ ней видны изслѣдуемый спектръ и дѣленія шкалы. Чтобы имѣть возможность разсматривать и сличать одновременно два спектра, для этого передъ одной половиною (верхнею или нижнею) щели трубки A прикрѣплена трехгранная прямоугольная призма, отражающая лучи вторaго боковаго пламени (f) и направляющая ихъ черезъ трубку A на призму P. Такимъ образомъ въ зрительной трубкѣ B представляются два горизонтальныхъ спектра, одинъ надъ другимъ, а между ними дѣленія шкалы. Способъ этотъ примѣняется часто для сличенія спектровъ разныхъ тѣлъ съ солнечнымъ спектромъ.

Установленіе спектральнаго прибора. Для наблюденія спектровъ помощію описаннаго прибора, требуется предварительно установить приборъ надлежащимъ образомъ. Трубка A со щелью заключаетъ еще собирательное стекло, придающее проходящимъ черезъ щель свѣтовымъ лучамъ параллельное направленіе; поэтому щель должна находиться въ фокусѣ собирательнаго стекла. Это достигается слѣдующимъ образомъ. Зрительную трубку (B) вывинчиваютъ изъ статива и, визируя на отдаленный предметъ, приспособляютъ ее къ воспріятію параллельныхъ лучей; тогда снова вставляютъ ее въ стативъ, визируютъ на щель, освѣщаемую натріевымъ пламенемъ, и выдвигаютъ щель въ трубкѣ A, такъ что она ясно будетъ видна въ зрительной трубкѣ. Щель должна быть весьма узкой, иначе спектральныя линіи не ясно очерчены; для весьма слабыхъ же спектральныхъ линій щель требуется нѣсколько расширить. Иногда въ спектрѣ замѣчаются горизонтальныя черныя линіи,—это зависитъ отъ пылинокъ, пристающихъ къ щели.

Вѣрное положеніе трубки со щелью къ призмѣ обыкновенно уже отмѣчено на стативѣ. Оно должно быть такое, что преломленные призмою спектральные лучи проходили бы черезъ нее по возможности симметрично, т. е. въ минимумѣ ихъ средняго отклоненія, такъ какъ иначе (вслѣдствіе неодинаковой преломляемости) положеніе спектральныхъ линій оказалось бы неодинаковымъ. Преломленіе же лучей тогда наиболѣе симметрично, когда средніе зеленые лучи (линія E солнечнаго спектра) проходятъ черезъ призму въ минимумѣ ихъ отклоненія. Тогда зрительной трубкѣ даютъ такое положеніе, что зеленые лучи находились бы въ серединѣ поля зрѣнія.

Положеніе спектральныхъ линій опредѣляютъ помощію шкалы, находящейся въ трубкѣ C. Обыкновенно (по Бунзену) ее устанавляютъ такимъ образомъ, что дѣленіе 50 шкалы совпадало бы съ желтой натріевой линіею; тогда каліевая красная линія (α) находится (въ приборѣ Дезага) на дѣленіи 17, а фіолетовая линія на 152. Но такъ какъ отклоненіе и разсѣяніе спектральныхъ лучей зависитъ отъ природы стекла, изъ котораго сдѣлана призма, то показанія различныхъ приборовъ не прямо сличимы, но должны быть сведены на абсолютную мѣру. Удобнѣе всего это производятъ такимъ образомъ, что дѣленія шкалы сличаютъ съ солнечнымъ спектромъ, который одновременно проявляютъ въ зрительной трубкѣ помощію отражательной призмы (см. выше); положеніе наблюдаемыхъ спектральныхъ линій опредѣляютъ по соотношенію ихъ къ чернымъ фраунгоферовымъ линіямъ.

Выше описанный спектральный приборъ употребляется обыкновенно въ химическихъ лабораторіяхъ. Кромѣ его существуютъ еще разные другіе, приспособленные для спеціальныхъ цѣлей, к. т. для микроскопическихъ изслѣдованій, для наблюденія звѣздъ и солнца. Для болѣе точныхъ наблюденій, для достиженія болѣе широкихъ спектровъ, примѣняютъ нѣсколько призмъ изъ цѣльнаго стекла или же наполненныя сѣроуглеродомъ.

Въ послѣднее время для лабораторныхъ цѣлей удобно употребляютъ также такъ называемые *прямолинейные* спектроскопы (à vision directe), черезъ которые спектры видны безъ отклоненія, въ томъ направленіи, въ которомъ свѣтящія тѣла дѣйствительно находятся. Достигаютъ этого помощію комбинаціи нѣсколькихъ призмъ составленныхъ изъ различныхъ стеколъ, допускающихъ разсѣяніе лучей безъ отклоненія ихъ.

Для полученія спектровъ нѣкоторыхъ металловъ, к. т. щелочныхъ и щелочно-земельныхъ, достаточно ввести летучія соединенія ихъ въ пламя спиртовой или газовой горѣлки. При этомъ часто возстановляется соединеніе и получается спектръ самаго металла. Такъ напр. хлористый натрій, разлагается, вѣроятно, сначала пламенемъ на HCl и NaHO, который возстановляется углемъ въ металлическій натрій, окрашивающій пламя въ желтый цвѣтъ. Соединенія же трудно разлагаемыя (к. т. соли барія) даютъ иногда самостоятельные спектры, отличные отъ спектра свободнаго металла; это особенно рѣзко наблюдается при соединеніяхъ мѣди.

Большинство металловъ однако требуетъ для превращенія въ парообразное состояніе значительно высшей температуры, чѣмъ имѣется въ газовомъ пламени. Для

достиженія ея, заставляютъ проходить электрическія искры между электродами, состоящими изъ изслѣдуемаго металла. Вслѣдствіе этого незначительное количество металла улетучивается и даетъ свойственный ему, свѣтъ наблюдаемый съ помощію спектроскопа. Этимъ способомъ могутъ быть изслѣдованы всѣ металлы, даже наименѣе летучіе, к т. золото, желѣзо платина. Спектры ихъ большей частью весьма сложны и представляютъ значительное число свѣтлыхъ линій. Такъ въ спектрѣ желѣза опредѣлено до 450 линій.

Вмѣсто составленныхъ изъ металловъ электродовъ, можно также примѣнять (по *Бунзену*) обыкновенные угольные электроды, которыя пропитываютъ растворами изслѣдуемыхъ металловъ. Получаемые этимъ способомъ спектры (Funkenspectrum) часто различаются отъ обыкновенныхъ пламенныхъ спектровъ.

Другой весьма удобный способъ для проявленія спектровъ искръ открытъ Lecoq de Boisbaudran'омъ, по которому индукціонныя искры заставляютъ проходить черезъ растворъ изслѣдуемаго металла. Растворъ находится въ небольшомъ пробирномъ цилиндрѣ, въ дно котораго впаяна платиновая проволока; другая платиновая проволока, составляющая второй электродъ, находится надъ поверхностью жидкости и соединена съ положительнымъ полюсомъ Румкорфовой спирали. Этимъ способомъ легко проявляются спектры всѣхъ металловъ; помощію его также былъ открытъ галлій.

Спектры элементарныхъ газовъ также могутъ быть получены пропусканіемъ электрическихъ искръ. Такъ напр. водородъ свѣтится блѣднокраснымъ свѣтомъ и даетъ спектръ, состоящій изъ ярко-красной, зеленой и голубой линій. Азотъ накаленный искрами испускаетъ фіолетовой свѣтъ: спектръ его состоитъ изъ большаго числа линій, между которыми особенно выступаютъ фіолетовыя. Удобнѣе же спектры газовъ наблюдаются, если такъ называемыя Гейслеровы трубки наполнить разрѣженными газами и пропускать черезъ нихъ разрядъ Румкорфовой спирали.

Этими способами легко открыть и охарактеризовать химическіе элементы. Ими въ теченіи послѣдняго десятилѣтія открыты были шесть новыхъ металловъ: цезій, рубидій, таллій, индій, галлій и скандій.

Кромѣ этихъ прямыхъ свѣтлыхъ спектровъ существуютъ еще темные спектры, или *спектры поглощенія*. Мы

видѣли, что каждое раскаленное жидкое или твердое тѣло даетъ непрерывный радужный спектръ. Если между такимъ свѣтомъ и щелью спектроскопа помѣстить нѣкоторыя прозрачныя вещества или окрашенные растворы, то эти тѣла поглощаютъ лучи опредѣленной преломляемости, допуская свободный проходъ другимъ лучамъ. Поэтому въ спектроскопѣ мы увидимъ радужный спектръ. прерванный поперечными темными линіями или полосами. Такъ растворы солей дидимія и церія поглощаютъ опредѣленные лучи и образуютъ въ спектрѣ характерныя темныя линіи. Подобнымъ образомъ содержатся и газы. Бѣлый свѣтъ прошедшій чрезъ воздухъ показываетъ въ спектрѣ нѣсколько темныхъ линій, свойственныхъ азоту, кислороду и водяному пару. Въ высшей степени такой способностію поглощенія обладаютъ всѣ раскаленные газы или пары. Если пропускать бѣлый свѣтъ, дающій непрерывный спектръ, напр. свѣтъ накаленной платины или druммондовъ свѣтъ, черезъ желтое натріевое пламя, то въ радужномъ спектрѣ бѣлаго свѣта увидимъ черную черту, вполнѣ соотвѣтствующую, по своему положенію, желтой натріевой чертѣ; свѣтлая *желтая* натріевая черта превращается въ такомъ случаѣ въ *темную*. Пропуская бѣлый свѣтъ черезъ каліевое пламя, при такихъ же условіяхъ, увидимъ двѣ черныя черты, соотвѣтствующія двумъ чертамъ, красной и голубой, каліеваго спектра. Явленія эти составляютъ такъ называемые *обращенные спектры*. Этимъ способомъ легко получаются обращенные спектры всѣхъ элементовъ. Причина этого явленія, разъясненная *Кирхгоффомъ*, состоитъ въ томъ, что каждый накаленный газъ *поглощаетъ* именно *лучи той преломляемости, какіе онъ самъ выпускаетъ*. Когда черезъ желтое натріевое пламя проходитъ яркій бѣлый свѣтъ, то желтые лучи его удерживаются и поглощаются пламенемъ, между тѣмъ какъ всѣ другіе лучи проникаютъ черезъ пламя, почти безъ ослабленія. Поэтому въ радужномъ спектрѣ бѣлаго свѣта будетъ недоставать желтыхъ лучей опредѣленной преломляемости; а если преломленные лучи бѣлаго свѣта будутъ значительно ярче, чѣмъ желтые лучи натріеваго пламени, то получаемая отъ на-

тріеваго пламени, желтая черта покажется сравнительно темнѣе— получится темная черта.

Эти явленія открыли спектральному анализу новую неожиданную область, примѣняя его къ изслѣдованію химическаго состава солнца и небесныхъ свѣтилъ.

Извѣстно, что въ радужномъ спектрѣ солнца представляется множество темныхъ линій, называемыхъ, по первому изслѣдователю ихъ, *фраунгоферовыми*. Объясненіе ихъ, на основаніи всего вышеизложеннаго, какъ это показалъ Кирхгоффъ, весьма просто вытекаетъ изъ слѣдующей гипозеты. Солнце состоитъ изъ твердаго или жидкаго накаленнаго ядра, окруженнаго фотосферою накаленныхъ газовъ или парообразныхъ тѣлъ. Тогда непрерывный спектръ накаленнаго ядра долженъ быть перерѣзанъ темными линіями обращенныхъ спектровъ тѣхъ газовъ, которые находятся въ солнечной фотосферѣ. Точное сличеніе фраунгоферовыхъ линій съ спектральными линіями разныхъ элементовъ показало, что въ солнечной фотосферѣ заключаются главнымъ образомъ желѣзо, натрій, магній, кальцій, хромъ, никкель, барій, мѣдь, цинкъ и водородъ. Такъ для всѣхъ 450 свѣтлыхъ линій желѣза найдены соотвѣтствующія темныя линіи въ солнечномъ спектрѣ. Поэтому выводы о составѣ солнца имѣютъ такую же, и даже бо̀льшую степень положительности, чѣмъ свойственно многимъ другимъ выводамъ человѣческаго познанія.

Изслѣдованія солнечнаго спектра разъяснили еще многія другія явленія на солнечной поверхности, и составляютъ цѣлую науку о солнечной метеорологіи. Такъ между прочимъ выяснено, что металлическая атмосфера солнца окружена еще водородной атмосферою; что въ этой атмосферѣ постоянно происходятъ урганы и штормы, и громадныя изверженія парообразныхъ массъ (подобныя вулканическимъ изверженіямъ на землѣ), простирающіяся на нѣсколько десятковъ тысячъ миль. Эти изверженія составляютъ такъ называемыя *протуберанціи*, прежде наблюдаемыя на краяхъ солнца только при полныхъ солнечныхъ затмѣніяхъ. Теперь же, помощію спектроскопа, онѣ могутъ быть наблюдаемы во всякое время и на всей поверхности солнца. Онѣ характеризуются свѣтлыми спектральными линіями и состоятъ главнымъ образомъ изъ водорода. Охлаждаясь, изверженія образуютъ солнечныя пятна, уподобляемыя земнымъ облакамъ. Всѣ другія изслѣдованныя до сихъ поръ неподвижныя звѣзды имѣютъ строеніе подобное солнцу; онѣ также даютъ радужные спектры, перерѣзанные темными чертами, и поэтому состоятъ изъ накаленныхъ ядеръ, окруженныхъ парообразною атмосферою, разнаго состава. Такъ въ Алдебаранѣ (въ созвѣздіи тельца) обнаружено присутствіе водорода, натрія, магнія, кальція, желѣза, теллура, сурьмы, висмута и ртути; а въ Сиріусѣ пока открыты только водородъ, натрій и магній. Составъ атмосферъ дозволяетъ судить намъ съ бо̀льшимъ вѣроятіемъ о стадіяхъ существованія, переживаемыхъ свѣтилами до окончательнаго ихъ угасанія.

Далѣе спектральный анализъ разъясняетъ также природу отдаленнѣйшихъ туманныхъ пятенъ. Нѣкоторыя изъ нихъ даютъ спектры подобные неподвижнымъ звѣздамъ; при сильномъ увеличеніи они разлагаются на отдѣльныя звѣзды. Другія же туманныя пятна образуютъ спектры, состоящіе только изъ свѣтлыхъ линій. Они поэтому состоятъ изъ накаленныхъ парообразныхъ массъ и представляютъ то первоначальное состояніе сгущенной матеріи, которое предшествуетъ образованію солнечныхъ системъ.

АЗБУЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

А.

Б.

В.

Г.

Д.

Ж.

З.

И.

I.

К

Л.

М.

Н.

О.

П.

Р.

С.

Т.

У.

Ф.

Х.

Ц.

ВАЖНѢЙШІЯ ОПЕЧАТКИ.

стран.	*строка*	*напечатано*	*слѣдуетъ.*
84	9 снизу	$= H_2O + 2_2.O$	$= H_2O + 2O_2$
106	15 снизу	По заказу	По закону
176	5 снизу	$5H_2O$	$3H_2O$